

93



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DE UNA PLANTA PILOTO PARA MEDIR EL COMPORTAMIENTO DE SOLIDOS CATALITICOS

T E S I S

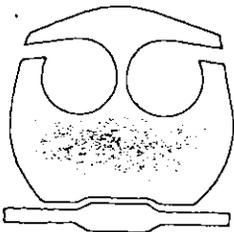
PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

LUIS MARIANO MARCONE VEGA

m.marcone@hotmail.com



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



El Presente trabajo de tesis fue realizado en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México, Bajo la dirección del Dr. Manuel Salmón Salazar y Supervisión del Dr. Eloy Vásquez Labastida, con el apoyo financiero de los proyectos DGAPA-PAPIIT IN500597 y CONACYT 25267A.

Jurado asignado

PRESIDENTE	PROF. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO
VOCAL	PROF. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
SECRETARIO	PROF. MANUEL DE JESÚS SALMON SALAZAR
1er. SUPLENTE	PROF. MARTHA YOLANDA GONZALEZ QUEZADA
2º. SUPLENTE	PROF. CARLOS DAMIÁN ZEA

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Asesor del tema


Dr. Manuel Salmon Salazar

Supervisor técnico


Dr. Eloy Vásquez Labastida

Sustentante


Luis Mariano Marcone Vega

Nota:

En el momento de registrar la tesis se omitió un prefijo en el título "*Evaluación de una planta piloto para medir el comportamiento de sólidos catalíticos*", en el cual debió decir "*Evaluación de una microplanta piloto para medir el comportamiento de sólidos catalíticos*".

Dedicatoria

A mis padres, gracias por apoyarme en todo los momentos y ser mis amigos, por todo.

A mi hermana querida, que me ha ayudado y valorado siempre.

A Dafne Contin, mi corazón esta contigo, gracias por esos momentos tan felices.

A mi abuela, por alegrarme el corazón.

A mis amigos del alma, de corazón, que siempre se mantuvieron a un lado en todo momento, que compartimos tantas alegrías y tristezas, las cuales han forjado mi personalidad.

A Esperanza y Carlo, por su amor

A Eloy Vásquez Labastida, por su comprensión y su amistad.

Al Dr. Manuel Salmón por su apoyo.

Al Dr. Carlos Damián Zea

A mis amigos, que forman parte de mi, de mi vida mi corazón, mi familia, y que nunca podré acabar de explicarles lo que siento ustedes, gracias por todo.

Acely Garza, por tu apoyo y tu amistad tan sincera y tan linda.

Adris Zárate Valderrama, por conocerte, por tu amistad incondicional, todo.

Aina Perelló Bratescu, por compartir momentos tan lindos.

Alexis Bag

Ali López.

Andrés Altesór, por todo el tiempo que estamos juntos.

Andrés García, por ser como eres, por tu cariño, tu amor, tu amistad.

Ángeles Alvarado, por divertirme, por tu amistad.

Antonio Coello

Arturo Santillana

Benjamín Cabral, por la amistad, por tus locuras, por todo.

Camilo Abrines, por compartir mi vida, por tu cariño y tu amor.

Carolina Puchet, por entenderme, y alegrarme, por todo

Dafne Contin, por el amor, por tu apoyo, por el tiempo, por todo.

Deni Rey

Emiliano Monroy

Ezra Buenrostro Hofwather, por todo, tu cariño y tu amor.

Francisco Celis.

Gabi Gulco

Gorriarán Cundin, por esa riza tan divertida y tan fea, por tu cariño, por todo.

Guillermo Gonzáles, por enseñarme de cine y tu amistad.

Ignacio Ferreira, por compartir tu amistad tan sincera.

A mis compañeros de la facultad y del Cine Club Química, que trazamos juntos el camino.

Alfonso Sosa
Alina Moreno
Andrés Cisneros
Arturo Selvas
Gregory Chiñas
Isadora Rodríguez
Javier Illescas
Jocelyn Cataño
Sofía Murillo

Marisol Navarro
Martín Escamilla
Rodrigo Ramírez
Víctor García Hidalgo
Wendy García
Alfonso
Laura Rupit
Francisco Fernández

A mis profesores, por su forma de ser, por su interés y su amistad, gracias.

Alejandro Alier
Andrea Aburto
Antonio López Quiles
Calos Damián Zea
Eloy Vásquez Labastida
Georgeth Camaño
Guillermo Almeyda

Gustavo Tavisón
José Antonio López Tercero
Mauricio Castro Acuña
Mayo Guines
Rosa Espriu
Vicente Talanquer
Manuel Salmón

A mis compañeros y amigos de laboratorio, que supieron tolerarme y entenderme en estos momentos difíciles, muchas gracias.

Arturo Noguess
Brisa Zorraquin
Daniel Aguirre
Elizabeth Hernández
Iván Thierry
Lorena Bautista
Marina Vargas

Maritza Hernández Cruz
Melchor Vargas
Mónica Ramírez
Rosario Olguín
Yolanda Solís
Yolanda Gonzáles
Margarita Romero

A mi Familia.

Adelia Vega
Adrián
Ana Buriano
Carlo Contin
Esperanza Figueroa
Iván Altesór
Karina y Cristian
Manuel Goizueta.
Maria Ofelia Marccone

Mercedes
Rafael Pérez Miranda
Raquel Marchetti
Ruben Abrines
Sara Pérez
Sergio Contin
Silvia Vega
Veco Belaustegui
Yaya Marccone

Ileana Ortega, por todos los momentos que compartimos, por tu amor, tu cariño.

Isabel López Rull

Isabel Piquer, por ese último tiempo, tan hermoso e inolvidable, por tu sonrisa.

Joaquín Giménez Heau, por las aventuras que vivimos, por tu amistad sincera.

Luis López Gonzáles.

Julio Beltrán, por llevarte a mi hermana de casa, por ser mi cuñado.

Karla Ammendola, pero esas angustias tan absurdas y tu sonrisa.

Lizeth Galán, por esos helados.

Lorena Caballero, por ese calor de tanto tiempo.

Louis Denis Acosta Reynaud, por todos esos momentos tan divinos y tu amor.

Luciano Zilverberg.

Luis Olguín Contreras, por el tiempo que compartimos.

María Eugenia Altesór, por tu humor y tu cariño.

María Angélica Schujer, por tu amistad, tu sonrisa y el amor.

Mariana Arocena

Mariano Chernicoff, por todo lo que pasamos juntos, tu amistad tan firme.

Massimo Modonesi

Mayte Málaga, por ese tiempo que estuvimos juntos.

Micaela Gramajo, por todo.

Nicolás Vite

Norma Ortega, por escucharme, entenderme, explicarme, por todo.

Pablo Maestre

Paola Cortes Maldonado, por ese tiempo tan divertido, por tu amistad tan linda.

Paula Arroyo

Paula Sepúlveda, por esas cartas, tan dulces, por tu cariño, por todo.

Paula Villanueva, por reírte de mí y hacerme reflexionar, por tu cariño.

Paulina, por tu amistad.

Pavel Alcaraz

Pedro Sondereguer, por tu amistad, por tus consejos, tu cariño, todo

Rene Tamayo, por ser mi amiga, y no entenderme, por todo.

Rodrigo Puchet

Sebastián Zorrilla

Sofía Lascurain, por tu risa, y tu amistad.

Sofía

Ursula Romo, ayudarme en todo, tu amistad, tu cariño, todo.

Vanesa Watnem, por tu amistad y simpatía.

Valentina Ramírez

Yanin Guizande, por compartir tantas cosas hermosas, tu cariño, tu amor, todo.

Yenue Zarate

José Antonio Hernández E.

Sebastián Pedrota, por tu amistad, tan divina y tan importante.

Índice

	Pag.
Glosario:.....	4
Capitulo I	5
Objetivos	5
Resumen.....	5
Introducción	6
Capitulo II CONCEPTOS TEÓRICOS	10
Generalidades de un catalizador	10
Catálisis y termodinámica.....	11
Conceptos de catálisis.....	13
Catálisis homogénea	13
Catálisis heterogénea	13
Generalidades de plantas piloto	14
Concepto	14
Función: Plantas piloto y modelos.....	15
Principios del escalamiento	20
Escalamiento.....	20
Utilidad del escalamiento.....	21
Metodos analíticos	22
Cromatografía	22
Cromatografía de gases.....	22
Los alcoholes	29
Propiedades físicas.....	29

Obtención de alcoholes	30
Deshidratación de alcoholes	31
Las arcillas	34
Estructura	34
Clasificación	34
Clasificación estructural del grupo esmectita	35
Aplicaciones.....	37
Capitulo III DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA Y SU FUNCIONAMIENTO.....	39
Consideraciones para el diseño.....	39
Diagrama de Construcción.....	41
El cromatógrafo de gases.....	42
Descripción de la instalación	44
“El saturador”	49
Funcionamiento del sistema “condensador – saturador”	54
Resultados:.....	64
“El reactor:”	66
Válvula de inyección	67
Capitulo IV PARTE EXPERIMENTAL	69
Protocolo de operación	69
Análisis de Resultados	73
Cromatogramas	75
Capitulo IV COSTOS DE IMPLEMENTACIÓN.....	113
Capitulo V CONCLUSIONES	116
ANEXO I	118

Bibliografía:119

Glosario:

μm	micrómetros
"tee"	T en español.
2PrOH	Alcohol isopropílico
A	Amperes
Å	Amstrong
AP	Arcillas Pilareadas
Atm	Atmósfera
BATCH	Por lotes
CG	Cromatógrafo de Gases
CLS	Crosslinked smectites
Cm	centímetro
FID	Detector de Ionización de Flama.
G	Gramo
gr	gramos
H ₂	Hidrogeno molecular
Hg	Mercurio
Kg	Kilogramo
lt	litros
M	metros
Mhz	Mega hertz
min	minutos
ml	mililitros
Mm	milímetro
mmHg	Milímetros de mercurio
N ₂	Nitrógeno molecular
O	Octaedra
°C	Grados centígrados
OFF	Cerrado
°K	Grados Kelvin
ON	Abierto
p	Presión
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
seg	segundos
SS-316	Acero Inoxidable
T	Temperatura
T	Tetraedro
TA	Temperatura Ambiente
TCD	Detector de Conductividad Térmica
TED	Detector de Emisión Térmica
V	Volts

Capítulo I

Objetivos

Diseñar y montar una microplanta para el estudio de sólidos catalíticos acoplado a un cromatógrafo de gases, empleando un reactivo en fase gaseosa, que servirá como precursora para la industria.

Resumen

El desarrollo de equipos para la evaluación catalítica de sólidos porosos y no porosos ha sido una herramienta muy útil para el conocimiento a fondo de esos materiales, sin embargo desde sus primeros intentos en México a mediados de los años setentas, muchas han sido las transformaciones que sobre ellas se ha logrado. En el presente trabajo se describe la construcción e instalación de una microplanta de metal-vidrio que opera a flujo continuo y presión atmosférica así como su evaluación con un sólido poroso (un catalizador ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) y Isopropanol para dar lugar al propeno. Se presenta un estudio detallado del costo actual para el desarrollo de este tipo de equipos

Introducción

Las primeras microplantas catalíticas para medir actividad de sólidos porosos se instalaron en Francia y España a finales de los años 50 y principios de los años 60, pero fue en Francia donde se dedicaron principalmente a la catálisis.

En México se instalaron a mediados de los años 70, en el Instituto Mexicano del Petróleo, entidad que se dedica a la investigación y desarrollo de catalizadores para utilizarlos en la industria petrolera.

Actualmente existen este tipo de plantas en la Universidad Autónoma Metropolitana, la Universidad Nacional Autónoma de México, en la Universidad de Puebla y en el Tecnológico de la ciudad Madero, Tamaulipas.

En un principio estas plantas eran fabricadas en vidrio, razón por la cual existían numerosas limitantes, solamente se podían operar a presión atmosférica y con condiciones muy suaves, la tensión que sufrían al estar unidas a un rack metálico, ocasionaba que frecuentemente se fracturaran.

El reactor generalmente era de cuarzo, pudiéndose lograr reacciones a temperaturas cercanas a 500 °C, mientras que en las de vidrio no podían soportar temperaturas tan extremas debido a que éste se reblandecía

La aparición de nuevas tuberías, válvulas, medidores de flujo, medidores de presión y nuevas versiones de válvulas para el control de flujos finos (válvula de aguja), originaron una nueva generación de plantas que fueron mejorando los resultados de las mismas. Hoy podemos obtener mayor información con menor margen de riesgo y error.

La importancia de estas plantas es que se puede trabajar con sólidos porosos y no porosos, en lecho fijo, pero lo más significativo es que pueden operar en flujo continuo.

Actualmente se puede trabajar desde temperatura ambiente hasta 650 °C, los flujos pueden ser variables, introducirse mezclas de reactivos, mezclas de gases y las presiones de operación pueden llegar hasta de 25 Kg / cm²

En esta planta se labora en intervalos de mililitros y gramos de catalizador, mientras que en las plantas piloto, sólo en orden de litros y kilogramos.

Para un adecuado escalamiento en la implementación:

Microplanta —> Planta piloto —> Semindustrial —> Industrial

Los reactores pueden ser tubulares en acero inoxidable 316 o 304, de pared gruesa si se trabaja a presiones elevadas, los diámetros son variables y adaptables a las condiciones requeridas.

El diámetro de la tubería también es variable, se sujeta a las necesidades que se requieran, así como al tipo de cuerda o sello que se utiliza entre éstas.

Podemos obtener datos cinéticos, tiempos de contacto, tiempos de reacción, espacio velocidad (en volumen y en peso), relaciones de gases, flujos de compuestos orgánicos, efecto acelerado de envejecimiento, envenenamiento del catalizador, pruebas de actividad catalítica y pruebas de evaluación acelerada.

Por medio de la experimentación podemos conocer la actividad de un catalizador, su vida media, el comportamiento a diferentes temperaturas, podemos modificar las cantidades de catalizador en función de los reactivos, la cantidad del catalizador empleado es en pequeña cantidad (0.5 g a 5 g), manejar diversas variables sin necesidad de un costo de operación elevado.

La planta piloto genera abundante información de tipo industrial pero tiene la desventaja de su elevado costo de inversión, el tiempo de arranque, así como sus condiciones, son más lentas y consecuentemente menos susceptibles a un cambio rápido.

Tienen asimismo la desventaja que su operación es más complicada, y requiere mayor volumen, cualquier cambio o modificación que se pretenda efectuar en la configuración.

La importancia de las microplantas es su versatilidad. Una sola persona puede trabajar con varios catalizadores simultáneamente y obtener resultados en un solo día, mientras que en la planta piloto esto es imposible. La microplanta no tiene ni requiere controles tan precisos, pero proporciona abundante información.

La limitante de las microplantas son fundamentalmente las razones físicas, ya que no se puede prever el comportamiento real de un catalizador debido a que la carga de éste (orden), como cantidad y acomodo son totalmente diferentes. En estos casos no existe destrucción, compactación o fatiga por el reducido volumen o peso, ni canalizaciones.

Pueda opera con tiempos de contactos muy variables, lo cual esto no se puede lograr en una planta industrial, ya que la importancia principal es el volumen de producción.

La información que proporcionan las microplantas es muy rápida, ya que las pruebas son obtenidas inmediatamente después del proceso.

El principal parámetro es conocer en forma rápida si la materia en gestión funciona o no como catalizador o reactivo, se pueden obtener otros parámetros adicionales, solamente hay que efectuar variaciones en flujos, temperaturas, composición de gas, tiempo de contacto, etc.

Comúnmente se considera que este tipo de plantas requiere una reducida inversión, pero solamente acontece esto si se compara con el costo de inversión de una planta piloto.

Este tipo de planta es limitada y puede considerarse que su aplicación y uso es casi exclusivamente para investigación.

Capítulo II CONCEPTOS TEÓRICOS

Generalidades de un catalizador¹

El término catálisis se utiliza para designar al conjunto de procedimientos y conocimientos que posibilitan el incremento notorio de la rapidez con la que transcurre una reacción.

La presencia de un catalizador en un sistema de reacción puede dar lugar a la formación de nuevos productos, mientras que con la ausencia de éste sería difícil o imposible su aparición.

Un catalizador² es una entidad que cambia la rapidez de la reacción química, participando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a constituir un producto de la misma.

De acuerdo con la teoría del "compuesto intermediario", puede interpretarse que el catalizador forma parte de uno de los reactantes, formando un complejo que disminuye la energía libre de activación, en la transformación y facilita los caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar al catalizador sin alterarlo para que pueda seguir funcionando, como tal.

En términos de la teoría de transición, la acción principal del catalizador está en la disminución de la barrera de energía potencial que los reactantes deben de alcanzar posteriormente vencer y formar los productos. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la rapidez de una reacción química o para modificar la selectividad de un producto determinado.

¹ Linarte Ricardo y Jesús Blanco. *Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales* Ed. Trillas, México 1976

² Maron & Prutton. *Fundamentos de Físicoquímica*, ed. Limusa Noriega Editores, México 1996. 813-844 pags.

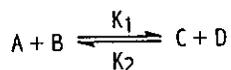
Catálisis y termodinámica³

El estudio termodinámico de una reacción química, no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio, son etapas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química.

El catalizador en un medio de reacción, se limita a aumentar la rapidez de transformación, pero no modifica las variables termodinámicas.

Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.

El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando el sistema reversible elemental:



En el equilibrio se tendrá:

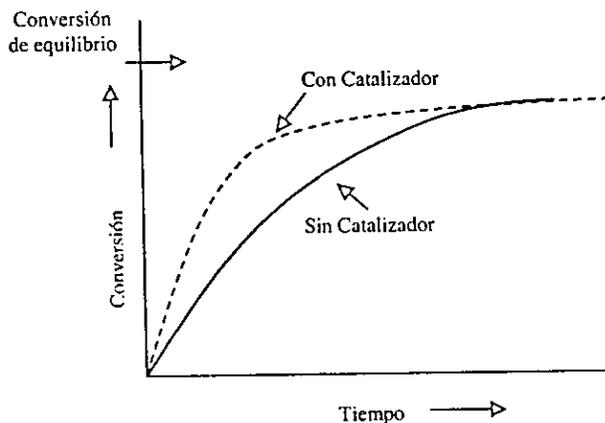
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Dado que la constante K no se altera por la presencia de un catalizador, éste debe aumentar la constante de rapidez k_1 y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa en k_2 .

Cuando la velocidad neta del sistema es nula, se alcanza la conversión de equilibrio.

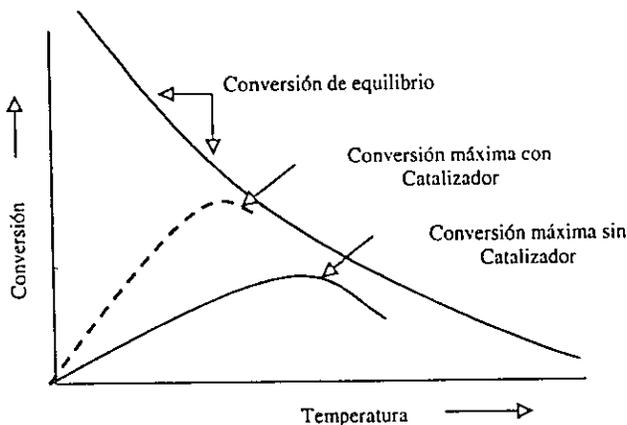
³ Linarte Ricardo. *Tesis doctoral*, Lyon Francia (1971)

Esta conversión, que determina la extensión de la reacción, se calcula a partir de la constante de equilibrio y por tanto, su valor tampoco es afectado por la presencia de un catalizador. En la (Figura 1 y 2) podemos observar como se incrementa la conversión a raíz de la temperatura y catalizador.



Variación de la conversión con el tiempo de reacción en un sistema con y sin catalizador.

Figura 1



Aumento de la conversión en ciertas reacciones al utilizar un catalizador aumentando la temperatura

Figura 2

La reacción catalizada presentará evidentemente, mayores valores de conversión respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario, con el objeto de alcanzar el equilibrio termodinámico.

El incremento de la rapidez de un proceso químico mediante el aumento de la temperatura de operación, puede dar lugar a descomposiciones parciales de los productos y/o disminución de la conversión real de equilibrio.

El calor de reacción en un sistema catalítico es el mismo que corresponde a la reacción no catalizada. Es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química, depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes, productos y de la temperatura, además de la presión en que se encuentre el sistema. Cuando el proceso se lleva a cabo a presión constante, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema ΔH_R

Conceptos de catálisis⁴

Catálisis homogénea

Los reactivos y el catalizador constituyen una misma fase, La velocidad es generalmente elevada.

Catálisis heterogénea

El catalizador es insoluble en los sistemas químicos reaccionantes. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto.

⁴ Bowser, James R. *Inorganic Chemistry*; Brooks. Cole publishing Company United States 1993

Generalidades de plantas piloto

Concepto

Una planta piloto se considera una unidad de proceso relativamente pequeña que contiene todas las etapas principales de un proceso en la cual se realizará una investigación "experimental."

Los experimentos en plantas piloto, son aún probablemente conducidos en base a los principios de prueba y error, ya que en éstos se ve si el proceso podrá escalarse a nivel industrial y si resultará o no rentable, aunque con cierto margen de error.

Se ha escrito bastante acerca de diseño, operación y desarrollo del proceso de plantas piloto, pero el tratamiento ha sido descriptivo más que cuantitativo, ya que generalmente se describe cómo se puso en operación una planta, pero no describe las plantas que no han funcionado.

Los experimentos en plantas piloto son particularmente costosos y consumen mucho tiempo. El objetivo de una planta piloto es llevar a cabo todas las pruebas posibles haciendo las modificaciones al proceso, para que éste resulte lo mas eficiente posible, menos compleja su operación y maximizar las posibles ganancias, obteniendo toda la información necesaria de un proceso dado en distintas condiciones, empleando un análisis estadístico para apegarse a la realidad.

Generalmente se desea obtener el diseño de una planta piloto que pueda ser multifuncional, y así realizar muchas pruebas y abaratar el costo de ésta.

La planta piloto se puede considerar como el modelo mas aproximado a la realidad de un determinado proceso.

Tipos :

Las dimensiones serán lo más pequeñas posible (para abaratar costos) pero nos deberán proporcionar la información necesaria o requerida para un proceso dado, con un grado de incertidumbre relativamente bajo para poder escalarla a nivel industrial.

Siempre surgen problemas para poder transferir cualquier proceso nuevo, de escala laboratorio a escala industrial, una planta piloto nos proporcionará información necesaria para determinar si será viable o no su escalamiento.

Es sumamente importante efectuar pruebas para su escalamiento, y pese a que la planta piloto proporciona una idea mas real de éste, constituye una inversión mayor para su construcción, razón por la cual se propone una microplanta piloto que es menos costosa que una planta de mayor tamaño y nos puede proporcionar casi los mismos resultados.

Función: Plantas piloto y modelos

El comportamiento de los datos obtenidos en una planta de escala pequeña "piloto", correctamente diseñada y operada, siempre tendrá mayor exactitud y mayor confiabilidad que los datos de escalamiento en un banco de laboratorio o derivados por cálculo de correlaciones generalizadas.

Una planta piloto se emplea en ingeniería química para dos propósitos principales:

- a) Como precursora de la planta de producción industrial, la cual aún no se ha construido.

En este caso, el equipo a escala se denomina "PLANTA PILOTO", y su función principal es suministrar datos de diseño para la planta industrial.

b) Estudiar el comportamiento de una planta ya existente, en la cual la unidad pequeña es una reproducción a escala se denomina "MODELO".

Su función principal es exhibir los efectos del cambio en condiciones de operación, en el cual se pueden efectuar mejoras durante el proceso.

Las funciones de "plantas pilotos", pertenecen principalmente al desarrollo de un proceso, mientras que las de "modelo" de una planta ya existente, pertenecen al estudio del propio proceso.

Desarrollo del proceso

Una planta piloto es empleada para recabar información que no puede obtenerse por algún método más económico y/o más rápido.

Cuando se desarrolla un nuevo proceso químico, es necesario reproducir el proceso completo a escala de planta piloto con el fin de obtener datos de diseño.

Los puntos de la planta que no puedan ser diseñados suficientemente cerca de experiencias pasadas, principios conocidos y/o sobre las bases de los datos obtenidos en el laboratorio necesitan invariablemente llevarse a escala piloto.

Los diagramas de flujo se utilizan para presentar los balances de materiales y energéticos.

El proceso es desglosado en una serie de operaciones o procesos unitarios seleccionando un tipo de equipo específico para cada etapa. Después de escogido el equipo que se utilizará es necesario obtener todos los datos posibles para diseñar cada componente, los cuales incluirán balances de materia y energía, propiedades químicas, físicas y termodinámicas, materias primas, compuestos intermedios y productos finales, velocidad de la reacción, coeficientes de transferencia de masa y calor, requerimientos de potencia, velocidad de corrosión, etc.

Los datos requeridos para la selección de cada parte del equipo pueden clasificarse en seis grupos:

- a) Datos de experiencias pasadas.
- b) Datos obtenidos en reportes de laboratorio o que pueden derivarse de ellos.
- c) Datos de la literatura.
- d) Datos que pueden aproximarse para propósitos de diseño por medio de relaciones termodinámicas.
- e) Datos obtenidos mediante investigación posterior en el laboratorio.
- f) Datos prácticos que se consideraran necesarios para propósitos de diseño.

La información sobre este último solo puede determinarse en una planta piloto.

El estudio preliminar de la ingeniería, ocasionalmente puede sugerir que no todos los experimentos son necesarios estudiarlos en planta piloto.

En los procesos nuevos, pueden realizarse operaciones unitarias estándar en su totalidad, las cuales son bien conocidas y las plantas pueden ser confiablemente diseñadas sólo con los datos de laboratorio, como regla, una o dos operaciones críticas de los procesos nuevos, son seleccionadas para un estudio en escala de planta piloto, si es necesario, se desarrollan otras etapas del proceso con el fin de suministrar material para las operaciones críticas o tratar con los productos.

La planta para tales operaciones como las auxiliares no siempre necesitan ser diseñadas especialmente con este propósito, pero debe radicar cualquier utilidad general o equipo improvisado de tamaño que le ayude a ser útil.

Este equipo no nos proporcionará todos los datos, en cambio las plantas piloto deberán proporcionarlos.

En pruebas de proceso continuo en escala piloto algunas veces es bueno ejecutar las etapas preliminares en un sistema BATCH, acumular bastante producto intermedio para poder llevar a cabo una operación continua sobre aquella etapa del proceso, en la cual las operaciones son críticas y después someter el efluente, a un posterior tratamiento mediante procesos BATCH, con el fin de obtener el producto final.

No siempre es necesario una reproducción completa en miniatura de la planta que va a ser estudiada, pero mientras se pueda disponer de mayores partes de la planta en estudio, más se acercará la información a la realidad.

Una planta piloto, es probable que brinde la cantidad máxima de información, si los componentes críticos se diseñan y operan de acuerdo a la teoría del modelo.

La primera etapa es derivar los criterios de similitud, las cuales gobiernan las operaciones o procesos que van a ser estudiados a pequeña escala, estos pueden obtenerse del análisis dimensional o de las ecuaciones diferenciales fundamentales del proceso.

Un estudio de los criterios de similitud, revelará las condiciones bajo las cuales el modelo debería probarse para que los resultados puedan simular aquellos que se obtuvieron bajo condiciones dadas en la escala industrial.

Además, mostrará si hay probabilidad de (ser efectos) escalar, en este caso será necesario aplicar correcciones a los resultados de planta piloto, antes que se emplee para el diseño de escala total.

Finalmente, un estudio como tal revelará aquellos casos burdos, en los cuales dos o más criterios de similitud son incompatibles y donde consecuentemente no es posible transponer los resultados obtenidos con los que se obtendrían en una escala mayor.

En estos casos los experimentos con una unidad a escala, sobre un intervalo de condiciones suficientemente amplios, pueden proporcionarnos ampliamente información para el diseño de la planta.

El método más seguro de evaluación de los efectos de escala que permitan por incompatibilidad de criterios de similitud, es "escalar" un proceso por etapas a través de dos o tres plantas piloto que aumenten de tamaño, esto obviamente encarece la investigación.

Estudio del proceso

Por estudio de proceso se entiende el examen y mejoramiento del proceso existente o el de la planta.

El objetivo principal de utilizar el modelo, es determinar el efecto de las modificaciones de diseño, efectuar cambios en condiciones de operación sin incurrir en la dependencia o para evitar el riesgo de tener que efectuar los cambios cuando la planta ya este construida.

Los cambios en las condiciones de operación de una planta pueden dañar la capacidad de producción para lo cual fue diseñada, la teoría del modelo indica las condiciones necesarias para esta reproducibilidad.

Un modelo de una planta de producción, puede proporcionar datos valiosos de avance sobre el efecto de los cambios propuestos en la operación.

La planta piloto es sumamente útil para resolver problemas que se presentan y presentarán en condiciones de operación, al ser muy versátil y poderse modificar las condiciones de operación con facilidad, permiten corregir parámetros que a escala mayor la operación prueba-error serian muy costosas, peligrosas y complicadas.

Aparte de las variables económicas que nos proporciona este tipo de plantas acerca de un proceso, nos sugiere las posibles zonas de riesgo y los puntos críticos, los cuales habrá que reforzar para que no ocurra ningún accidente de consideración, proporciona un entrenamiento básico para la producción, finalmente cuando la planta en escala industrial se construye y se pone en operación, la planta piloto llega a ser un modelo de trabajo donde las características del proceso pueden estudiarse y reproducirse posteriormente a un costo relativamente bajo.

Principios del escalamiento

Escalamiento

Es el traslado a diferentes tamaños de algún equipo de proceso, de acuerdo a las necesidades de capacidad y cantidad del producto deseado.

Para tal efecto, es necesario considerar que no se trata de multiplicar por medio de un factor proporcional las variables del equipo para encontrar el tamaño de éste; no es tan sencillo, ya que no hay una relación directamente proporcional entre esta variable de diseño, hay que encontrar una interrelación entre todas las variables.

Algunas veces un proceso que es satisfactorio en planta piloto, crea problemas en la escala mayor y ocasionalmente se presenta lo contrario.

El enfoque de la teoría modelo, es predecir efectos de escala y determinar las condiciones bajo las cuales el comportamiento de un modelo, proporciona una predicción confiable del desempeño del prototipo.

Los métodos cuantitativos para correlacionar el comportamiento de modelos y sistemas “escala total” han sido aplicados en otros campos de la ingeniería donde se requiere utilizar un análisis matemático complejo; aplicado a plantas químicas, estos métodos señalan la

posibilidad de factores de mayor escalamiento, plantas piloto más pequeñas, más baratas y resultados más dependientes.

Un investigador siempre formula sus resultados experimentales en términos de grupos adimensionales, en el que supone una regla de escalamiento para un sistema particular, con el que ya se ha experimentado.

Métodos de escalamiento

Geométrico:

Consiste en encontrar una relación común entre todas las dimensiones.

Dinámico:

Establecer una relación constante de las fuerzas involucradas en el proceso y que están relacionadas con números adimensionales.

Cinemático:

Una relación constante de todas las velocidades.

Utilidad del escalamiento

La aplicación de la teoría del modelo de escalamiento de plantas químicas y procesos, está atrayendo la atención, ya que es bien sabido que los experimentos a escala pequeña no son siempre una guía confiable para los resultados en gran escala.

El escalamiento es de gran importancia en la industria ya que evita el uso de experimentos generalmente de tipo aleatorio, de las diferentes variables que involucra el proceso, los cuales repercuten en demasiado tiempo y costo.

Metodos analíticos

Cromatografía^{5,6}

La cromatografía es una técnica que permite separar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria y otra móvil, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria. La separación se lleva a cabo en una columna tubular rellena de un sólido poroso finamente dividido, el cual puede actuar como fase estacionaria propiamente dicha o como soporte de una fase estacionaria líquida. También se puede separar utilizando como fase estacionaria papel filtro o un sólido finamente dividido colocado en forma de capa fina sobre una placa de vidrio. Estos tres tipos de cromatografía se basan en los mismos principios fundamentales, y se conocen respectivamente como cromatografía en columna, en papel y de capa fina

La fase estacionaria será la columna con el empaque apropiado, y la fase móvil será el eluyente, empujara a la muestra a través de la fase estacionaria.

Cromatografía de gases

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados:

- 1) Tanques: Proporciona un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil).
- 2) Inyector: Permite la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye

⁵ Harlord, Macnari. *Cromatografía Líquida de Alta Presión*, Secretaria General de la Organización de Estados Americanos, Estados Unidos, 1980

⁶ Vogel, Arthur. *Textbook of practical of practical organic chemistry*, Ed. Longman Scientific & technical, London, England 1991

-
- 3) Columna: Contiene la longitud apropiada de fase estacionaria.
 - 4) Horno: Mantiene la columna a la temperatura apropiada (o a la secuencia del programa de temperatura).
 - 5) Detector: Detecta los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna.
 - 6) Registrador: Provee una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

Sistema de inyección de muestra

La muestra es inyectada con una jeringa a través de un septum de goma autosellante, a un alimentador de vidrio contenido en un bloque metálico, en cual es vaporizada e introducida por arrastre de un gas hacia la columna. El bloque se calienta a una temperatura fija, con un valor suficientemente alto para lograr vaporizar en forma casi instantánea la muestra.

Es necesario la reducción del volúmen cuando se trabaja con columnas capilares, esto se logra mediante un inyector-divisor, esta técnica impide la sobrecarga de la columna, y permite un análisis fino.

Muestreador automático

Un muestreador automático reduce las inyecciones y medidas manuales.

El muestreador enjuaga la jeringa con una muestra nueva para lavar las trazas de la muestra anterior, bombea la muestra nueva para humedecer la jeringa y eliminar por completo cualquier burbuja, toma una alícuota determinada con precisión y la inyecta al cromatógrafo de gases. Los muestreadores automáticos tienen reproducibilidad mecánica y son constantemente precisos, pero costosos.

Columnas empacadas

Las columnas empacadas se construyen con un tubo de acero inoxidable, cobre o vidrio.

Estas columnas se empacan con un soporte inerte, usualmente una tierra diatomacea con diámetros de los poros que van de 2 μm en el material derivado del ladrillo refractario hasta los 9 μm en los materiales de "ayuda filtros".

Para algunas aplicaciones en particular, pueden necesitarse materiales de empaque especiales. Para el análisis rápido a temperaturas muy por debajo de los puntos de ebullición de los componentes de la muestra, se utilizan esferas de vidrio (ásperas o texturizadas). Cuando se manejan muestras corrosivas se utilizan soportes de teflón tamizados. En la cromatografía gas sólido el material de empaque es un adsorbente, como el gel de sílice, un soporte con fase enlazada o una malla molecular.

Columnas capilares.⁷

Estas columnas tienen un diámetro interno de 1 mm o menor, usualmente se construyen con sílice fundida, que tienen un grado de entrecruzamiento en la matriz de silicón-oxígeno mayor que el vidrio común.

Las columnas se pueden lavar con disolventes puros para eliminar contaminantes, compuestos no volátiles y productos de pirolisis.

La mayor ventaja de las columnas capilares de gran longitud, además de la separación, es el aumento en la rapidez y exactitud de análisis.

Las columnas capilares de gran calibre se encuentran disponibles en longitudes de 10 a 30 m.

⁷ Zeeuw, R.C.M. De Nijs, *Wide-bore PLOT columns: Recent developments for the analysis of gases and volatiles*, June, American Laboratory, 1991 pag 44-51

La aptitud para manipular el espesor de la película en forma reproducible ha conducido a la preparación de columnas diseñadas particularmente para cada caso, por ejemplo el análisis de mezclas muy volátiles o de muy alto punto de ebullición. El espesor acostumbrado para la película de fase líquida enlazada es de 1- 2 μm , las películas más gruesas (3-5 μm), permiten el análisis de materiales volátiles sin la necesidad de recurrir a temperaturas para la columna por debajo del ambiente.(TA)

Hornos

Las columnas cromatográficas se enrollan y se sujetan a una canasta que se monta en el interior de un horno. El horno debe tener la capacidad de ser calentado y enfriado muy rápidamente. Esto requiere un flujo de aire adecuado y bien diseñado.

En la mayoría de los diseños, el flujo de aire pasa a través de las resistencias de calentamiento, después por medio de deflectores que conforman la parte interior del horno, pasan por la columna y de vuelta al ventilador para recalentarse y recircular.

Las temperaturas se deben mantener lo más precisos que se puedan y la fluctuación podrá ser de ± 2 °C.

Fases líquidas y selección de columna

La función de la fase líquida estacionaria es separar los componentes de la muestra en picos perfectamente definidos. Adicionalmente, la fase debe tener una estabilidad química y térmica razonable.

Detectores para cromatografía de gases

Un detector, localizado en la salida de la columna de separación, reacciona ante la presencia de los componentes individuales conforme abandonan la columna. El volumen del detector debe ser pequeño para prevenir el remezclado de los componentes separados de la columna.

La salida eléctrica analógica del detector se amplifica y después se envía directamente a un registrador de tira continua, o se convierte en una señal digital y se envía a un sistema de microcomputadora. Tal que el sistema puede procesar los datos, almacenarlos y presentar el cromatograma con los resultados en una pantalla de video, o en un registro impreso.

Los detectores más comúnmente empleados en este tipo de cromatografía son:

Detectores de conductividad térmica.

El detector de conductividad térmica TCD, utiliza un filamento caliente colocado en el flujo de gas emergente. La cantidad de calor por conducción que pierde el filamento hacia las paredes del detector depende de la conductividad térmica de la fase gaseosa. El filamento puede ser construido con tungsteno metálico, una aleación de tungsteno-renio, o tungsteno recubierto con oro; se calienta hasta una temperatura constante, pero menor al rojo opaco, con una fuente regulada de corriente directa.

La pérdida de calor del filamento hacia el bloque metálico es constante cuando a través del detector solamente fluye el gas portador, las conductividades térmicas del hidrógeno y helio son una seis a diez veces mayores que la mayoría de los compuestos orgánicos. Por lo tanto, la presencia de cantidades pequeñas de materiales orgánicos, produce la disminución relativa de la conductividad térmica del eluyente de la columna. El filamento retiene mas calor, su temperatura aumenta y su resistencia eléctrica sube y es registrada.

Detector de ionización de flama

El detector de ionización de flama (FID), añade hidrógeno al eluyente de la columna, la mezcla pasa a través del conducto de un mechero donde se mezcla con aire externo, posteriormente se quema. Dos placas paralelas se montan arriba de la punta de la flama, provista de un electrodo cada una, entre los electrodos se aplica una tensión eléctrica de unos 400 V, lo que reduce la resistencia entre los electrodos y produce una corriente de ($\sim 10^{-12}$ A). Tal corriente proviene de los iones y electrones libres generados en la flama de hidrógeno – aire.

Cuando entra en la flama material ionizable del eluyente de la columna, se quema y la corriente aumenta notablemente, la corriente fluye a través de una resistencia externa, se produce una caída de tensión (voltaje), se amplifica y finalmente se envía a un dispositivo de salida, un registrador o una microcomputadora. La aplicación de una tensión igual y opuesta a la señal de la flama de hidrógeno–aire, cuando sólo pasa gas portador puro que permite ajustar la línea base.

El FID esta contenido dentro de un ducto, para que las corrientes de aire no lo afecten, se pueda calentar lo suficiente de esta forma evitar la condensación de las gotas de agua en el proceso de combustión. Un serpentín de encendido y un sensor de flama se colocan por encima del mechero para reencenderlo si se extinguiera la flama.

El FID responde en forma proporcional al número de grupos $-CH_2-$ que entran a la flama

El FID tiene la ventaja y desventaja de no detectar algunos compuestos entre los que destacan el agua, CO y el CO_2 , CS_2 , NH_3 , N_2O , NO, NO_2 , SiF_4 , $SiCl_4$.

Detector de emisión termoiónica

El detector de emisión termoiónica (TED), utiliza plasma de hidrógeno pobre en combustible, una flama de baja temperatura que suprime la respuesta normal de ionización en la misma con compuestos que no contienen hidrógeno o fósforo. Una bola o esfera de silicato de rubidio no volátil se centra a 1.25 cm sobre la llama. En todos los demás aspectos el arreglo físico se asemeja al FID.

La esfera se calienta eléctricamente y puede ajustarse entre 600 y 800 °C. Esta opción permite el ajuste de la temperatura de la esfera en forma independiente de la llama como fuente de energía térmica.

Con un gasto o flujo de hidrógeno muy pequeño, el detector responde a compuestos con nitrógeno o fósforo. Al aumentar el tamaño del plasma y cambiar la polaridad entre la punta del plasma y el electrodo colector provoca que el TED responda solamente a compuestos de fósforo.

Los alcoholes⁸

Los alcoholes son compuestos de fórmula general ROH, donde R es cualquier grupo alquilo, incluso sustituido. El grupo puede ser de cadena abierta o cíclico, puede contener un doble enlace, un halógeno, un anillo aromático, o grupos hidroxilo adicionales.

Se clasifican como primarios, secundarios o terciarios, de acuerdo con el tipo de carbono que tiene unido el grupo -OH.

Al ser el grupo funcional de los alcoholes, el grupo hidroxilo (-OH) determina las propiedades características de la familia. Las variaciones en la estructura del grupo R puede afectar la rapidez de ciertas reacciones de alcohol.

Propiedades físicas

Las propiedades físicas de un alcohol se comprenden mejor, si partimos que un alcohol estructuralmente es derivado de un alcano y del agua. Contiene un grupo lipofílico, del tipo de un alcano, y un grupo hidroxilo que es hidrófilo, similar al agua. De estas dos partes estructurales, el grupo -OH da a los alcoholes sus propiedades físicas características, y el alquilo es el que las modifica, lo que depende del tamaño y forma de este.

R-H	H-OH	R-OH
Alcano	Agua	Alcohol

El grupo -OH es muy polar y lo importante, es capaz de establecer puentes de hidrógeno, consigo mismo y similares, y con moléculas, con otras moléculas neutras y con aniones.

⁸ Morrison y Boyd. *Química orgánica* Fondo Educativo Interamericano México 1986

El comportamiento de los alcoholes en cuanto a su solubilidad también refleja la tendencia a formar puentes de hidrógeno, los alcoholes inferiores son miscibles en agua, debido a que las moléculas se mantienen unidas por el mismo tipo de fuerzas intermoleculares que las del agua.

Existen tres caminos principales para obtener alcoholes simples (Figura 3):

- Hidratación de alquenos, obtenidos del craking del petróleo
- Proceso Oxo, de alquenos, monóxido de carbono e hidrógeno.
- Fermentación de carbohidratos, con levaduras.
- Relación de grupos

Obtención de alcoholes

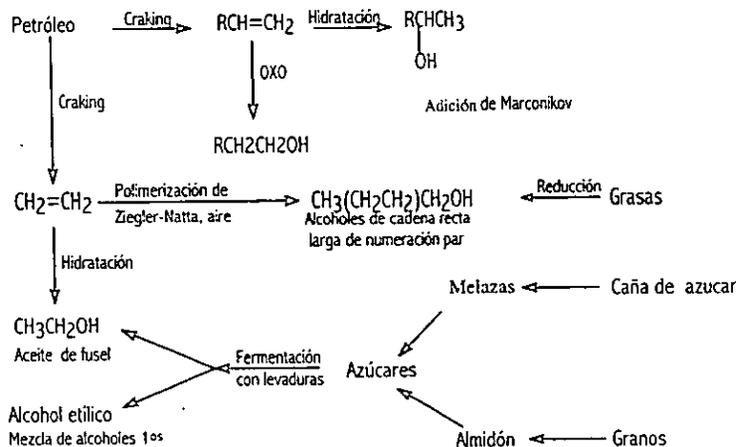


Figura 3

En los hidrocarburos, los factores que determinan los puntos de ebullición suelen ser principalmente el peso molecular y la estructura.

Deshidratación de alcoholes

La deshidratación de alcoholes requiere la presencia de un ácido y calor. En general, se procede por uno de dos métodos:

- Calentando el alcohol con ácido sulfúrico o fosfórico;
- Haciendo pasar el alcohol en forma de vapor sobre un catalizador, generalmente alúmina (Al_2O_3), que a temperaturas elevadas, funciona como un ácido de Lewis o por medio de grupos $-\text{OH}$ en su superficie, como uno de Lowry - Bronsted.

Los diversos tipos de alcoholes difieren ampliamente en su tendencia a deshidratarse (Figura 4).

El orden de reactividades es:

Facilidad de deshidratación de alcoholes. $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

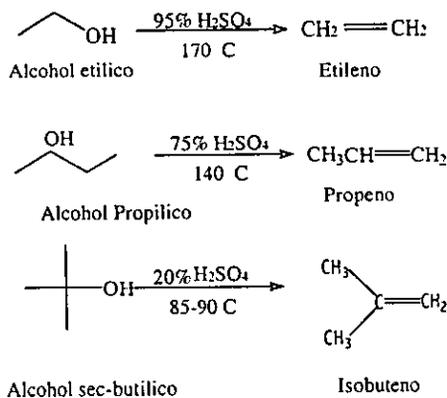


Figura 4

Para la deshidratación de alcoholes secundarios y terciarios, generalmente se acepta el siguiente mecanismo. El paso (1) es una reacción ácido-base rápida entre el alcohol y el catalizador ácido, que da el alcohol protonado y la base conjugada del ácido. En el paso (2) el alcohol protonado sufre una heterólisis para generar el carbocatión y agua. En el paso (3), el carbocatión pierde un protón hacia la base y da el alqueno.

En los pasos (2) y (3) de este mecanismo reconocemos una especie de eliminación el alcohol protonado como sustrato. El paso (1), sencillamente, es el prelude rápido y reversible que produce el verdadero sustrato.

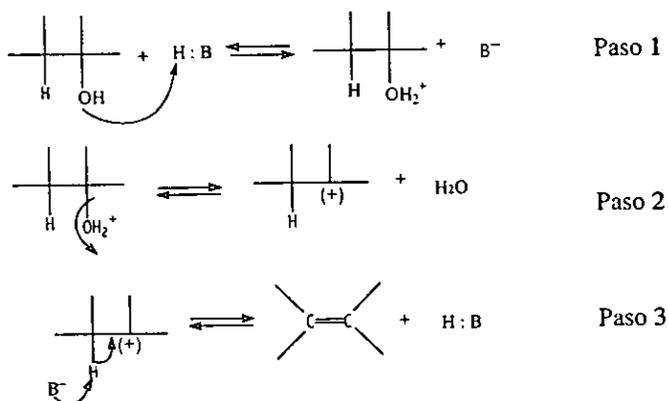


Figura 5

De acuerdo con el mecanismo planteado (Figura 5) se establece que la deshidratación es catalizada por ácidos; es decir, se necesita un ácido para convertir el alcohol en la especie protonada que puede sufrir la heterólisis para perder la molécula de agua débilmente básica. En ausencia de ácido, la heterólisis requeriría la pérdida del ion hidróxido fuertemente básico: El ácido transforma el pésimo grupo saliente, $-\text{OH}$, en un buen grupo saliente: al ser protonado, originando una especie OH_2^+ que al perderse en forma de agua, generando un ión carbonio que se podría transponer para formar un ion carbonio más estable y producir el alqueno más sustituido, según regla de Saytzeff, el cual se transforma en un alqueno.

Para los alcoholes más reactivos sólo necesita la presencia de ácidos, aunque sea solamente en trazas.

Las arcillas

Las arcillas en su estado natural, están compuestas de uno o varios minerales y de otras impurezas tales como: cuarzo, feldespato, piroxenos, rutilo y materia orgánica

La naturaleza de la roca y el proceso de alteración define las características de los minerales formados, su estructura y composición química que suele expresarse en términos del contenido de óxidos básicos como SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , H_2O y varios cationes

Estructura

El término "arcilla" generalmente se refiere a aluminosilicatos, los cuales poseen partículas en el rango de micrón donde son capaces también de exhibir intercambio catiónico, entre las diferentes variedades de arcillas de la familia de los filosilicatos, por vía de esta orientación estructural puede ser particularmente útil como catalizador y es calificado como "arcilla mineral". Así los bloques de construcción básico de más arcillas minerales esta constituida por una lamina tetraedra de SiO_4 polimerizado y la lamina octaedra de alúmina. Existen dos arreglos fundamentales en la estructura de los minerales arcillosos con alto grado de ionización de los cationes e hidróxilos. La forma estructural de los silicatos es el tetraedro (T), cuya composición general es T_2O_5 formado por un átomo de silicio localizado al centro y cuatro átomos de oxígeno en las vértices y el octaedro de alúmina o magnesio .

Clasificación

Existen varios puntos de vista de las arcillas, como industrial, geológico, estructural, etc. Desde el punto de vista estructural, la relación entre el número de capas tetraédricas y

octaédricas que constituyen una lamina de arcilla, permite clasificar a los silicatos laminares como 1 : 1 (T. O) ó 2 : 1 (T. O. T) presentando ambos una estructura cristalina. Cuando una capa tetraédrica se coordina con una octaédrica se forman las arcillas tipo 1 : 1, en este sentido la capa es octaédrica, se forman los minerales llamados "kaolinitas", entre los cuales se encuentran la kaolinita, nacrita, halloisita, así como la metahallosita cuya composición es $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ pero, si la capa es dioctaédrica, se forman los asbestos $MgSi_2O(OH)_4$, en donde el crisotilo y la amosita son ejemplos típicos.

Por otro lado, los minerales arcillosos del tipo esmectita presenta una hoja compuesta por dos capas tetraédricas y una octaédrica, constituyendo los silicatos minerales del tipo 2:1 dentro de los diversos tipos de minerales, la esmectita al cual corresponde la montmorillonita presenta mayor interés, se representa el grupo de las esmectitas con sus diferentes subgrupos, todos ellos típicos de minerales con estructura 2;1; lo anterior se debe a la estructura que presentan la cual les provee la propiedad de expandirse, además de su gran abundancia en el país.

El grupo esmectita constituye minerales con ciertas características como es el espacio interlamina ocupado por cationes como sodio, potasio o calcio y moléculas de agua cuya dimensión promedio es de 18 Å; el tipo de esmectita varia con las condiciones geológicas variando su composición química.

Clasificación estructural del grupo esmectita.

La montmorillonita es un filosilicato del tipo esmectita su unidad laminar consta de tres capas, una octaédrica de hidrargilita-brucita $[Al(OH)_3- Mg(OH)_2]$, incluida entre dos capas tetraédricas de silicio y oxígeno, tales capas se combinan de tal forma que los extremos de

los tetraedros de silicio de la primera y tercera capa forman parte de las puntas de los octaedros de la segunda capa, con átomos de oxígeno en lugar de oxhidrilos.

Básicamente estos silicatos están constituidos por $Al_2SiO_4O_6(OH)$ su característica principal es su alta capacidad de expandirse cuando se suspenden en agua, la sustitución de cationes en la estructura de las esmectitas, da lugar a un desequilibrio y las laminas pueden presentar exceso de cargas negativas por la sustitución de ciertos átomos como Al^{+3} por Mg^{+2} y de Si^{+4} por Al^{+3} , las cuales se compensan por cationes localizados en la superficie de las hojas generalmente Na^+ y/o Ca^{+2} , a los cuales se denomina cationes iniciales, intercambiables o de compensación de carga,

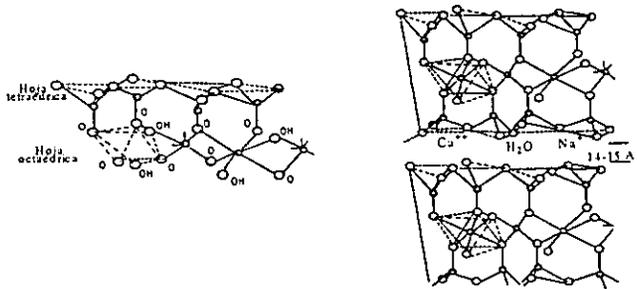


Figura 6

Estructura de una esmectita del tipo montmorillonita (Figura 6), en los sistemas dioctaédricos como trioctaédrico la sustitución catiónica y, consecuentemente, el sitio donde se encuentra localizada su carga puede ser en la capa octaédrica o bien en la tetraédrica, en ambos casos, la morfología del espacio interlamilar, distribución y número de sitios anómalos resulta diferente y por ende las propiedades de las arcillas no son iguales.

La bentonita sódica es usada como aglutinante, desintegrante en tabletas, para promover la liberación sostenida o la rápida liberación de drogas.

La preparación de arcillas pilareadas (AP) o crosslinked smectites (CLS) se basa en el fenómeno de expansión o "swelling" el cual, es un proceso reversible que sucede en la hidratación de cationes interlaminares, siendo el catión hidratado más voluminoso, las cuales actúan como sostén para mantener la estructura abierta y así obtener una estructura con diferentes propiedades mediante la deshidratación de los precursores, convirtiendo los pilares hidroxilados en óxidos estables

Aplicaciones

Entre las principales aplicaciones de la bentonita ácida y modificada (pilareado) destacan las de adsorbente y catalizador.

Adsorbente.

Los materiales altamente porosos poseen la propiedad de adsorber moléculas sobre su superficie durante este proceso, la molécula se fija sobre la superficie del adsorbente mediante fuerzas de Van der Waals, posteriormente se efectúa una reacción química entre las moléculas adsorbidas y los átomos de la superficie del adsorbente, este fenómeno es conocido como quimisorción y no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie: La adsorción en las arcillas se atribuye principalmente a las fuerzas de atracción, originadas por la falta de compensación de cargas o enlaces de los átomos superficiales, esto genera una atracción sobre las moléculas ubicadas más allá de los límites de la arcilla.

Catalizador.

La propiedad que la arcilla posee como catalizador, proporciona una trayectoria alternativa con menor energía de activación y por lo tanto un aumento en la rapidez de reacción, La arcilla presenta en su estructura cristalina sitios ácidos de Lewis y de Brønsted-Lowry, al remover el agua contenida en los espacios intercapa con tratamiento térmico, se generan

sitios activos de Lewis, los cuales son determinantes en procesos químicos que requieren de condiciones ácidas, estos también son responsables de la reactividad en Friedel- Crafts de la arcilla.

En catálisis homogénea, el catalizador es una molécula o ion en solución, en catálisis heterogénea, la reacción se produce sobre una superficie. Puesto que las reacciones heterogéneas requieren de energías de activación más bajas que las homogéneas, se ven favorecidas por temperaturas bajas. Los mecanismos de las reacciones con catálisis de superficie involucran una secuencia de etapas:

- (a) Adsorción del reactivo en la superficie,
- (b) Reacción en la superficie
- (c) Desorción de los productos.

Frecuentemente sucede que las reacciones realizadas por catálisis de superficie reducen su rapidez por una acumulación de las moléculas del producto. Las reacciones heterogéneas se emplean en gran escala en la industria, tal es el caso de la del petróleo, donde se emplean grandes cantidades de catalizadores sólidos durante la “desintegración térmica” de los hidrocarburos.

Capítulo III DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA Y SU FUNCIONAMIENTO

Consideraciones para el diseño⁹

Se construyó un sistema de reacción catalítica en fase gaseosa, de esta forma la adsorción y desorción de la materia prima en la superficie del catalizador es mas homogénea y mas rápida, provocando que las reacciones sean más selectivas, debido a que los sustratos y productos son arrastrados por la corriente gaseosa y no permanecen reaccionando o interactuando con el catalizador.

Montado del equipo

Todas las válvulas que se han puesto en el sistema cumplen un fin específico: el de analizar la materia prima, la reacción, limpiar y purgar la microplanta.

Existen dos líneas de entrada independientes de gases que se pueden utilizar para adicionar otro gas, que pudiera requerirse en la reacción.

En el diagrama 1, se presenta las interconexiones, e instalación de los equipos.

⁹ Hougen, O. A. Y Watson, K. M. *Chemical Process Principles*, John Wiley, New York, Part III 1959

Caja de control

Componentes importantes:

De la caja de control salen 9 conexiones, 4 termopares, 4 salidas de corriente (accionadas por los controles) y una de alimentación.

Los controles sirven para calentar y controlar la temperatura del proceso, líneas de alimentación, temperatura de reactor, temperatura de la válvula inyectora (al cromatógrafo); los termopares registran la temperatura en cada una de las partes mencionadas, donde están instalados y envían la señal al controlador integrador, este determina la velocidad de calentamiento de acuerdo a respuesta entre la pérdida de calor y la ganancia ocasionada por la resistencia utilizada para suministrarle calor, la acción que lleva a cabo es abrir o cerrar el paso de corriente en cada uno de las líneas eléctricas de alimentación a las resistencias de calentamiento.

El cromatógrafo de gases

El cromatógrafo de gases que se utiliza es marca: Varian Modelo 3800, cuenta con un inyector, un detector de ionización de flama y la columna capilar marca HP¹⁰ "Inowax" de Polietilen Glicol, con una longitud de 25 metros x 0.2 mm 0.4 μm ."

El gas de arrastre es N₂, emplea H₂ y aire sintético para la ignición.

La polaridad, la afinidad y el tamaño de la molécula que presentan los productos y reactivos permiten que exista una separación marcada.

El cromatógrafo se enciende a la par de iniciar el proceso de activación del catalizador.

¹⁰ Zeeuw, R.C.M. De Nijs, Op.Cit. pag 23

Se debe utilizar un método que nos permitan observar claramente las distintas señales que nos proporciona el detector; cuando está listo, se debe verificar los gases y la materia prima por separado, sin que pase por el lecho del reactor, donde se ha depositado el catalizador.

Una vez asegurado que no haya ningún gas que no sean los de purga y limpieza, movemos las válvulas de tal forma, que el gas de arrastre y la materia prima en fase vapor atraviese la superficie del catalizador activado, ocurriendo la reacción.

Se deben tener estándares, los cuales nos servirán para determinar claramente que tiempo de retención (cada señal) corresponden a reactivos o productos.

El reactor

El reactor debe ser hermético y de acero inoxidable, su longitud no debe ser mayor que 5 veces el diámetro, el espesor de la pared no debe ser sobrestimado, ya que podría generar muchos problemas de difusión del calor, ocasionando por ejemplo que tarde excesivamente la transferencia de calor entre el exterior y el interior. Y como el termopar está sobre la superficie del catalizador (en el centro del mismo) tardará mucho tiempo en registrar la temperatura, entonces el controlador no cerrara el circuito en el momento preciso, por consecuencia siempre habrá una oscilación de temperaturas en el seno del reactor.

En el reactor se deposita el catalizador por la parte inferior, este estará soportado en una malla metálica fina (SS-316), la cual debe ser fina para evitar que pase por ésta el catalizador ocasionando que se tape alguna conexión ó problemas futuros.

Es conveniente que a la salida del reactor se coloque un filtro (fibra de vidrio), para evitar que partículas del catalizador sean arrastradas a las líneas, porque la válvula inyectora tiene un diámetro interior muy pequeño.

Descripción de la instalación

La planta contará con tres líneas de alimentación de gases:

1. H₂ de alta pureza (ONU-1049 AGA)
2. N₂ (ONU-1002 AGA)
3. Aire sintético de alta pureza. (ONU-1066 AGA)

Cada uno de los gases tiene diferente función.

- El hidrógeno genera una atmósfera altamente reductiva, que puede ser explosiva, por lo cual hay que tomar precauciones.
- El nitrógeno de alta pureza se utilizará como gas inerte, de purga, y de arrastre, para asegurar que el sistema está perfectamente limpio y no existan fugas.
- El Aire sintético se utiliza como agente oxidante.

Cada línea de alimentación proviene de los cilindros correspondientes a una presión determinada, la cual esta regida por las necesidades del cromatógrafo de gases, empleando una tubería de acero inoxidable de 1/8 de pulgada.

A estas líneas se les coloca una "tee", para poder tener dos líneas de alimentación de cada uno de los gases.

Las líneas se llevan a la parte derecha de la planta, donde se ubicarán los controles para su operación.

Se forman dos grupos de tuberías que contarán con una línea de cada uno de los gases.

En las líneas de los gases antes de entrar al sistema de la planta, se pueden utilizar acero inoxidable o bronce para las conexiones, por razones constructivas, economía y rapidez, en este proyecto se utilizan algunas partes de bronce (se describen a continuación).

Las diferencias entre las conexiones de bronce y las de acero inoxidable, son principalmente que las cuerdas tienen diferente grosor, esto es "cuerda fina o cuerda gruesa", por otra parte los ferrules (el medio sellante) son de distintas características, los de bronce tienen forma de barril, mientras que los de acero inoxidable tienen una forma cónica, cada una de estas conexiones están preparadas para sellar adecuadamente con la correspondiente.

Cuando se usa alguna válvula o conector dependiendo de que material este construido se utilizan los ferrules y las tuercas apropiados.

Cada uno de los gases del grupo 1 (N_2 , Aire, H_2) es manejado por un tubing de 1/8", con una válvula a cada línea, de esta forma se podrá decidir con cual gas o mezcla de gases se trabajará en la planta.

Se coloca una válvula de paso de acero inoxidable de 1/8", la presión máxima de operación es de 1500 psi (101 atm), marca "Hoke" modelo 7142g2y, que utiliza un pequeño tramo de tubing para conectarla a una "Cruz " de bronce de 1/8", a ésta llegan las tres líneas de los distintos gases, la "cruz" funciona como mezcladora de gases y unión.

Tres de las cuatro conexiones están ocupadas, la cuarta se utiliza para la salida de los gases, que se conecta a un reductor de presión.

El reductor de presión nos permite tener una presión constante y controlada (de 0 a 7 Kg/cm^2), además cuenta con una válvula de alivio que se abrirá para liberar la presión, en caso de presurizarse o exista una expansión muy brusca de los gases en el interior.

Toda la tubería desde los cilindros de gas hasta el reductor de presión es de 1/8", posteriormente es de 1/4" de esta manera es más fácil limpiarla y poder manejar flujos mas elevados.

Aumentamos el diámetro a $\frac{1}{4}$, mediante un reducción de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{8}$, con otro tramo pequeño de tubing lo conectamos a un reductor de presión.

La presión de operación de la planta es de 1 Kg/cm^2

Se conecta mediante otro pequeño tubing, una válvula de aguja a la línea proveniente del reductor de presión, la función de esta válvula es aumentar o disminuir el flujo, sus características son: marca "Hoke", modelo 131514Y, con una presión máxima de trabajo de 2500 psi.

Con otro tramo pequeño de tubing conectamos un medidor de presión (el rango de operación es de 1 a 5 Kg), este medidor de presión nos indicará si existen fugas en el sistema antes del arranque, si el sistema se empieza a presurizar debido a alguna obstrucción en la conexión después del arranque.

Posteriormente se conecta un tubing a una "tee", en cada salida colocamos una válvula de paso clave 7115G4Y (presión máxima de operación 6000 psi), una línea va hacia el saturador y la otra se conecta a una "tee" donde se une con una línea proveniente del condensador, de esta forma tendremos un bypass, éste nos servirá para poder llenar o desplazar el aire o gases que hay el sistema antes de hacer pasar el sustrato.

El Saturador-Condensador es de vidrio, lo cual hay que tener cuidado que no exista una presión mayos a 1 Kg/cm^2 , ya que esta podría fracturalo fácilmente.

El saturador-condensador esta compuesto de tres partes (Figura 7):

1. Saturador (cámara de arrastre)
2. Condensador parcial
3. Cámara de recarga. (menos importante y no imprescindible)

Esquema del Saturador – Condensador parcial

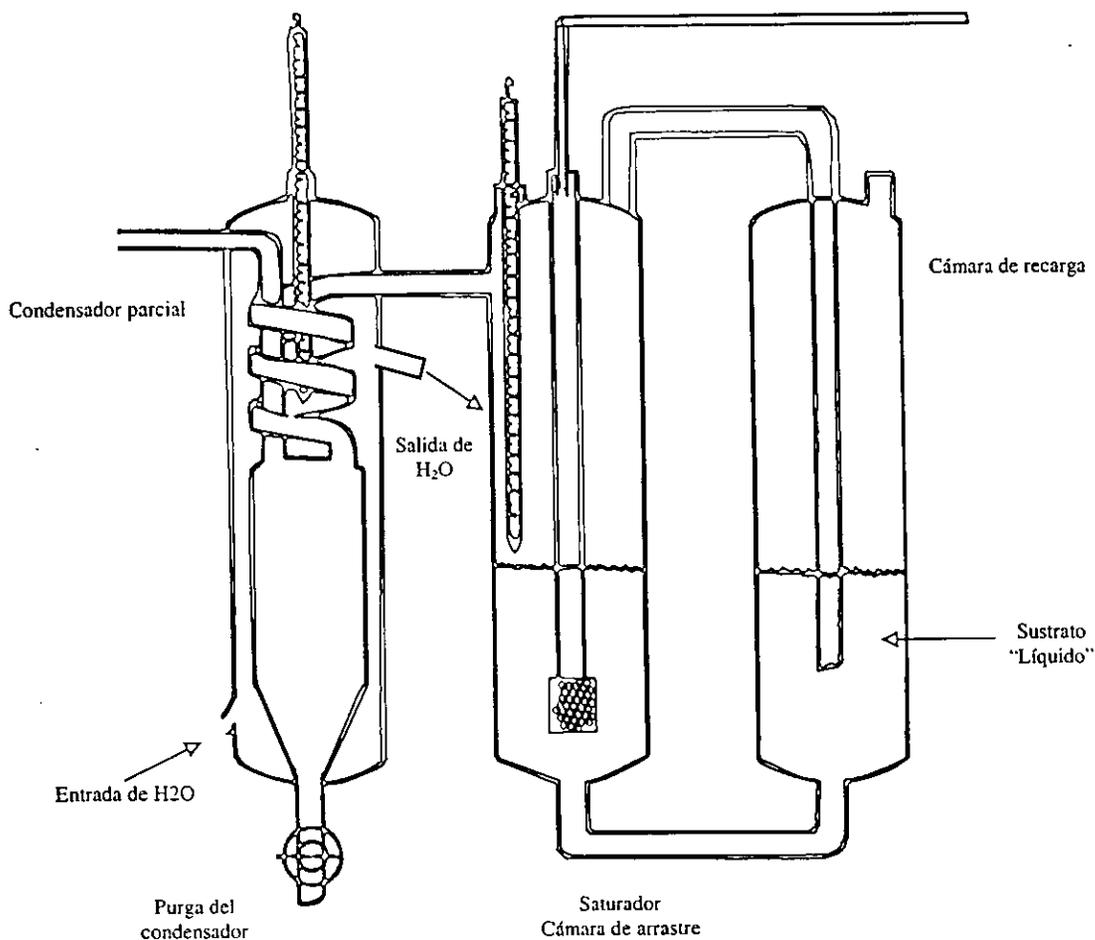


Figura 7

La cámara de arrastre está calentada por una resistencia conectada a un reóstato, el cual aumenta o disminuye el voltaje manteniéndolo fijo, la cámara está aislada para mantener una temperatura constante en el seno y las paredes del saturador, su función es dejar pasar el gas por medio de un tubo que en el extremo inferior tiene un vidrio poroso (burbujeador), que está sumergido en el sustrato y al pasar el gas, éste burbujea; ocasionando que exista un

mayor intercambio en el equilibrio líquido-gas, forzando a que la atmósfera sature con el sustrato.

Como la saturación no es total, para fines de cálculo de tiempo de contacto, composición, conversión, necesitamos conocer perfectamente como esta constituido el gas saliente, lo introducimos a un condensador parcial, el cual tiene una temperatura constante e inferior de 10 °C en relación a la temperatura del saturador, la temperatura esta controlada por medio de un baño de agua, su función es forzar a que el gas esté en equilibrio con el líquido, mediante la condensación parcial, generando una composición constante a una temperatura conocida mediante la curva de equilibrio líquido - gas de ese sustrato conocemos la composición.

La salida del saturador se conecta una a la válvula y al la "tee" conectada de la línea proveniente de los cilindros (de esta forma se cierra el bypass), todas las líneas y válvulas serán calentadas mediante resistencias, aisladas con una cinta de asbesto, fibra de vidrio y finalmente recubiertos con papel aluminio, (necesitamos mantener constante la composición del gas) por lo cual también esta línea tendrá que tener una temperatura superior en 10 °C a la temperatura del condensador.

Cada una de las válvulas, "tee" o "cruz" que se utilizan, manejan el mismo diámetro tanto de entrada como de salida.

“El saturador”¹¹

Termodinámica de la presión de vapor.

La variación de la presión de vapor de un líquido con respecto a la temperatura es representada por una curva.

La temperatura mas elevada en la cual es posible medir la presión de vapor le llamamos punto crítico.

La variación de la presión de vapor en función de la temperatura se deduce de la ecuación de Clapeyron – Clausius.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T (V_v - V_l)} \quad (1)$$

dp/dt = velocidad de variación de la presión de vapor respecto a la temperatura

L_v = Calor de vaporización del líquido

V_v = Volúmen molar del vapor

V_l = Volúmen molar del líquido

T = Temperatura absoluta.

Desarrollando esta ecuación (1) y asumiendo que:

El volúmen molar V_l de líquido es pequeño y puede despreciarse con relación a (V_v)

Volúmen molar del vapor.

El vapor se comporta como la ley de los gases ideales

El calor molar L_v puede considerarse constante

Llegamos a la siguiente expresión.

$$\ln P = -\frac{L_v}{RT} + C_1 \quad (2)$$

pasando a logaritmos decimales queda:

$$\log P = -\frac{L_v}{2.303RT} + C_2 \quad (3)$$

en la que C_2 es la constante de integración.

$$\text{Agrupamos } \frac{L_v}{2.303R_2} = A \text{ entonces } \log P = -\frac{A}{T} + C_2 \quad (4)$$

De acuerdo a esta ecuación, si representamos gráficamente el logaritmo de la presión de vapor en función de la recíproca de la temperatura, $1/T$, la curva obtenida tiende a un a línea recta ¹² (Diagrama 2)

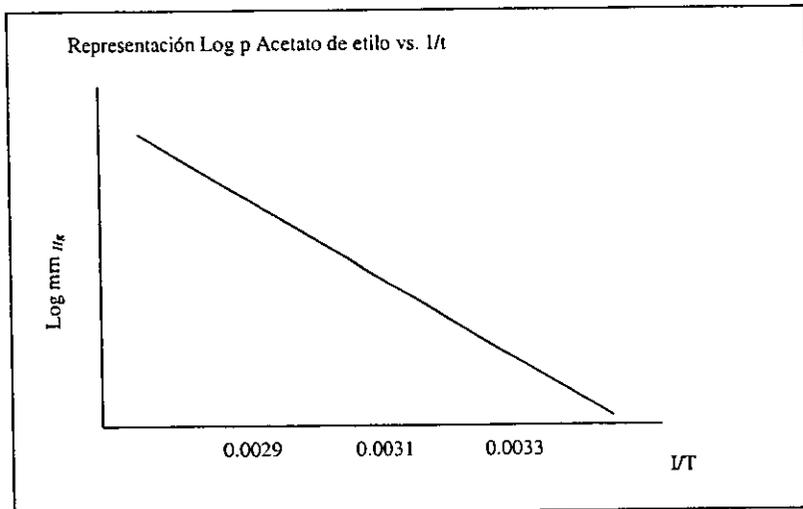


Diagrama 2

¹¹ Chacón Díaz, Graciela. *Diseño de un Saturador - Condensador de laboratorio*, Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, IV, 4 (84), 1972.

¹² Bazúa Rueda, Enrique. *Notas del curso Equilibrio Físico*, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, febrero 1997.

Métodos de medición de la presión de vapor¹³

Existen varios métodos para medir la presión de vapor.

Hay varios tipos de ellos: Estático, dinámico y de transpiración de gas.

Los primeros se limitan a medir la presión de vapor y pesos moleculares de sustancias y disoluciones en sistemas cerrados.

El método de transpiración de gas es más beneficioso, ya que permite además de esos datos, conocer la composición molar de las mezclas gaseosas a la salida del sistema, llamado saturador.

Procedimiento.

Se hace burbujear aire seco o un gas inerte lentamente en un burbujeador, a una temperatura constante, el gas A se saturara con el vapor del líquido L. La presión parcial de este último en la mezcla resultante es igual a su presión de vapor.

Aplicando la Ley de Dalton relativa a presiones parciales obtenemos:

$$p = \frac{N_L}{N_A + N_L} P \quad (5)$$

p = presión Parcial de Vapor

P = Presión total del aire y del vapor = presión atmosférica externa.

N_L = Número de moles del vapor

N_A = Número de moles de aire en el gas saliendo del saturador

Si suponemos que el gas cumple con la ley de los gases ideales

$$N_A = \frac{PV_A}{RT} \quad (6)$$

¹³ Vogel, Arthur. Op.Cit. pag 21

donde P = Presión atmosférica

V_A = Volúmen de los N_A moles de aire seco, antes de entrar en el saturador

T = Temperatura

R = Constante de los gases

$$\text{Haciendo } N_L = \frac{W_L}{M_L} \quad (7)$$

Donde W_L = Peso del vapor incorporado por el volúmen V_A de aire.

M_L = Peso molecular del vapor.

Sustituyendo en (6) los valores de N_A y N_L ecuaciones (7) y (8), se tiene:

$$P = \frac{W_L PRT}{W_L RT + M_L P V_A} \quad (8)$$

EL valor W_L se obtiene determinando la pérdida de peso o aumento de peso de una sustancia absorbente adecuada, cuando se hace pasar un volúmen V_A de aire medido a la temperatura T y a presión P, de esta forma disponemos los datos necesarios para calcular la presión de vapor.

Se describió este método con la finalidad de contener las bases necesarias para comprender la siguiente técnica.

Método para la medición de la presión parcial de un sistema de evaporación saturador.

El principio del saturador está basado en el método de transpiración de gas, el fenómeno que rige este método depende de la superficie del líquido ya que no se establece el equilibrio vaporización- condensación.

A la salida de este sistema colocamos un condensador, de tal forma que nos aseguramos que la corriente de gas de arrastre se encuentra completamente saturada a una temperatura dada, es importante mantener la temperatura del saturador 15 °C arriba del condensador.

Este sistema trabaja a presión atmosférica, y el gas que se inyecte al saturador no deberá tener mas de 1 Kg de presión.

Funcionamiento del sistema "condensador – saturador"¹⁴

El gas portador "inerte" (G) entra al saturador pasando por el burbujeador, teniéndose a la salida $G + V_E$, esta corriente entra al condensador (de diseño especial) el cual modifica la composición de la mezcla gaseosa y al ser su temperatura inferior, provoca una condensación, causando que la temperatura del gas disminuya con lo que la presión parcial se ve también afectada. A una nueva P_L y T_2 , las cuales son controlados rigurosamente. Finalmente se obtiene a la salida del sistema la mezcla gaseosa ($G + V_C$), en donde la presión parcial del vapor de (A) es igual a la presión de vapor de P_2 .

Conociendo la presión P_2 y el flujo del gas portador se puede calcular la composición molar de la mezcla a la salida del saturador.

Al mover la temperatura del condensador, podemos modificar la composición de la mezcla gaseosa saliente.

Cálculos:

La presión parcial del vapor P_1 , esta relacionado con el número de moles de vapor transportado y con el número de moles de gas portador.

$$\ell = P \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (9)$$

Donde

ℓ = Presión parcial del vapor.

P = Presión total del gas y del vapor (presión atmosférica externa).

¹⁴ Romero Domínguez, Eduardo. "Estudio de un sistema de alimentación para microreactores empleados en catálisis heterogénea", Instituto Politécnico Nacional, 1972 México D.F.

N_1 = Número de moles de vapor que salen del saturador.

N_2 = Número de moles de gas que salen del saturador.

$$\text{Si } P = \ell_1 + \ell_2 \quad (10)$$

Se puede calcular la presión parcial del gas P_2 , igual a

$$\ell_2 = P - \ell_1 \quad (11)$$

Cálculo de N_1

El número de moles del líquido transportado / unidad de tiempo, se calcula midiendo la pérdida de peso del líquido dentro del saturador o la masa del líquido retenida en una trampa a la salida del saturador.

Aplicando la expresión que define la rapidez específica de reacción para sistemas gaseosos tenemos

$$-v_A = \frac{1}{m} F_{A0} X_A \quad (1a)$$

En un sistema de microreacción continuo a presión constante y próxima a la atmosférica el flujo molar del reactivo por unidad de masa del catalizador (masa / velocidad) se calcula a partir de la ley de los gases ideales de la siguiente manera.

$$F_{A0} = \frac{P_s V_0}{RT_a} Y_{A0} \quad (2a)$$

donde $Y_{A0} = V_{O_2}$ > Flujo volumétrico del reactivo limitante. (l/S)

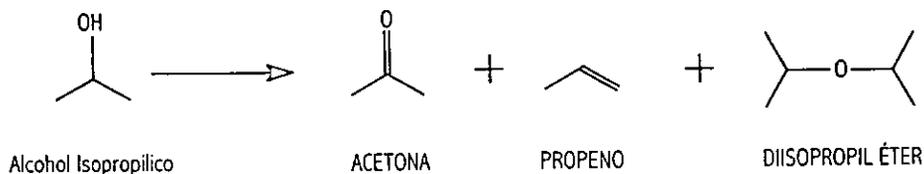
P_s = Presión interna del sistema (mmHg)

T_a = Temperatura ambiente (°K)

R = Constante de los gases ideales (mmHg L / g Mol °K)

En los sistemas que manejan un gas de arrastre saturado a cierta temperatura con el reactivo, se procede a hacer un balance a la entrada y salida tanto del saturador como del reactor para obtener la corrección del flujo volumétrico debido a la saturación del gas.

La reacción en estudio es la siguiente¹⁵



El flujo molar de N_2 a la entrada del saturador ($F_{N_2}^0$) será:

$$F_{N_2}^0 = \frac{P_s V_0}{RT_a} \quad (3a)$$

donde P_s = Presión del sistema

V_0 = Flujo volumétrico del N_2 .

R = Constante de los gases ideales (0.08205 latm/gmol $^\circ$ K)

T_a = Temperatura ambiente ($^\circ$ K)

Cuando pasa el flujo volumétrico N_2 (V_0) por el saturador se tiene

$$P_s = P_{N_2}^0 + P_{2PROH}^0 \quad (4a)$$

donde $P_{N_2}^0$ = Presión parcial de N_2 a la salida del reactor

P_{2PROH}^0 = Presión parcial del 2 PROH a la salida del reactor.

Como en el saturador no existe una reacción química, el flujo molar de N_2 permanece constante y la relación molar (RM) 2- PrOH / N_2

$$\text{Por lo tanto RM} = \frac{\eta_{2\text{PROH}}}{\eta_{\text{N}_2}^{\circ}} = \frac{P_{2\text{PROH}}^{\circ}}{P_{\text{N}_2}^{\circ}} = \frac{P_{2\text{PROH}}^{\circ}}{P_s - P_{2\text{PROH}}^{\circ}} \quad (5^{\circ})$$

Entonces el flujo molar del 2-PROH (2-propanol) (FAO) a la entrada del saturador será

$$\dot{F}_{\text{AO}} = \eta_{\text{N}_2}^{\circ} * \frac{\eta_{2\text{PROH}}}{\eta_{\text{N}_2}^{\circ}} = \left(\frac{P_s V_0}{RT_s} \right) * \left(\frac{P_{2\text{PROH}}}{P_s - P_{2\text{PROH}}^{\circ}} \right) \quad (6a)$$

La expresión de la rapidez específica de reacción, de acuerdo a los conceptos de operación de un reactor tipo tanque perfectamente agitado se escribe de la forma siguiente:

$$-v_A = \left(\frac{1}{m} \right) \dot{F}_{\text{AO}} X_A \quad (7a)$$

Sustituyendo la ecuación (6a) en (7a)

$$-v_A = \left(\frac{1}{m} \right) * \left(\frac{P_s V_0}{RT_s} \right) * \left(\frac{P_{2\text{PROH}}}{P_s - P_{2\text{PROH}}^{\circ}} \right) * X_A \quad (8a)$$

de esta forma obtenemos la v_A

Para calcular la presión parcial de cualquier líquido en estudio (Tabla 6), utilizaremos la ecuación de Antoine.

$$\log_{10} p^{\circ} = A - \frac{B}{T + C}$$

T en °C, p° en mm de Hg

¹⁵ Morrison y Boyd. Op.Cit. pag 28

Constantes de Antoine^{16,17}

Sustancia	Formula	Intervalo	A	B	C
	C ₂ H ₄ O	-45 a +70	6.81089	992.0	230
Acerato de etilo	C ₄ H ₈ O ₂	-20 a +150	7.09808	1238.71	217.0
Acetona	C ₃ H ₆ O	0 a +36	7.80307	1651.2	225
Agua	H ₂ O	0 a +36 36 a +170	8.10765 7.96681	1750.286 1668.21	235.0 228.0
Benceno	C ₆ H ₆	----	8.04494	1554.3	222.65
Cloroformo	CHCl ₃	-30 a +150	6.90328	1163.03	227.4
Isopentano	C ₅ H ₁₂	----	6.78967	1020.012	233.097
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	0 a +101	8.117	1580.92	219.61
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	----	6.93390	1242.43	230.0
Tolueno	C ₇ H ₈	----	6.95334	1343.943	219.337

Tabla 6

Para calcular el espacio velocidad utilizaremos la siguiente fórmula¹⁸.

$$WHSV = \frac{P_{m_{N_2}} \left(\frac{P_{sist} * V_{ON_2}}{RT_a} \right) + P_{m_{2PROH}} * \left(\frac{P_{sist} * V_{ON_2}}{KT_a} \right) \left(\frac{P_{2PROH}}{P_{sist} - P_{2PROH}} \right)}{M_{Catalizador}}$$

¹⁶ Lannge's Handbook of Chemistry McGraw-Hill, New York., United States 1979

¹⁷ Bazúa Rueda, Enrique. Op. Cit pag 48

¹⁸ Romero Domínguez, Eduardo Op. Cit pag 52

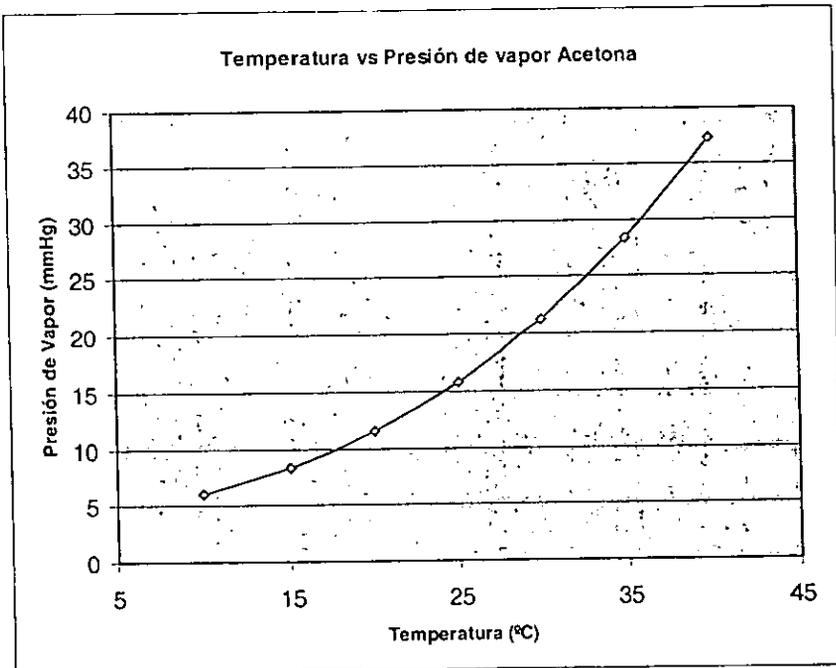
Cálculos

Para calcular la presión parcial de la acetona utilizamos la ecuación de Antoine ¹⁹ (Tabla 1)

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T+C}$$

Temp °C	P vapor (mmHg)
10	5.97980499
15	8.376642868
20	11.57385836
25	15.78592372
30	21.27041103
35	28.33353546
40	37.3358982

Tabla 1

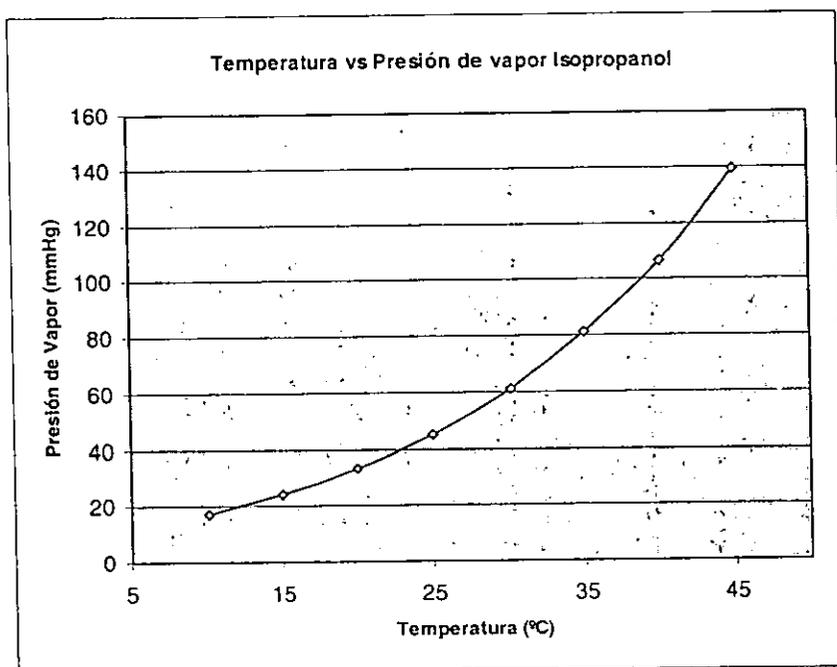


¹⁹ Perry, John Howard. *Chemical Engineers' Handbook*, New York, Mc. Grawhill, 1978

Para el Isopropanol (Tabla 2)

Temp °C	P vapor (mmHg)
10	17.08204297
15	23.94847177
20	33.10486071
25	45.16034271
30	60.84426453
35	81.0209495
40	106.7048274
45	139.0757621

Tabla 2



Se presenta la hoja de calculo en la tabla 3a y 3b, en la tabla 4 se presenta la hoja de calculo con formulas para poder ser reproducida.

Hoja de Cálculo (Tabla 3 B) Excel

fao	wsvh	fao	wsvh								
8.76E-07	1.2676	1.19E-06	1.3383	1.62E-06	0.4972	2.22E-06	1.5707	3.04E-06	1.7626		
1.08E-06	1.5845	1.47E-06	1.6728	2.00E-06	0.6215	2.73E-06	1.9634	4.43E-06	2.2033		
1.27E-06	1.9014	1.73E-06	2.0074	2.36E-06	0.7458	3.81E-06	2.3561	5.31E-06	2.6440		
1.46E-06	2.2183	1.99E-06	2.3420	3.21E-06	0.8702	4.44E-06	2.7488	6.20E-06	3.0846		
1.64E-06	2.5352	2.65E-06	2.6765	3.67E-06	0.9945	5.08E-06	3.1414	7.09E-06	3.5253		
2.15E-06	2.8521	2.98E-06	3.0111	4.12E-06	1.1188	5.71E-06	3.5341	7.97E-06	3.9659		
2.39E-06	3.1690	3.31E-06	3.3457	4.58E-06	1.2431	6.35E-06	3.9268	8.86E-06	4.4066		
2.63E-06	3.4859	3.64E-06	3.6802	5.04E-06	1.3674	6.98E-06	4.3195	9.74E-06	4.8473		
2.87E-06	3.8028	3.98E-06	4.0148	5.50E-06	1.4917	7.62E-06	4.7122	1.06E-05	5.2879		
3.11E-06	4.1197	4.31E-06	4.3494	5.96E-06	1.6160	8.25E-06	5.1048	1.15E-05	5.7286		
3.34E-06	4.4366	4.64E-06	4.6839	6.42E-06	1.7403	8.89E-06	5.4975	#¡VALOR!	6.1692		
pvap a °C	25	pvap a °C	30	pvap a °C	35	pvap a °C	40	pvap a °C	45		
p2oh	0.0594215	p2oh	0.0800582	p2oh	0.1066065	p2oh	0.1404011	p2oh	0.1829944		
Ps	0.7894737										
RM	0.0813935	RM	0.112851	RM	0.156116	RM	0.2163103	RM	0.3017324		

Hoja de Cálculo (Tabla 4) Excel

Nota: En donde aparece la formula lleva un igual pero para fines que se pueda ver como se programó, se eliminó.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
3									Pv	28.01	0					
4									Pm	58	g					
5									Pa	600	P					
6									Pc	1	D					
7									Pv	0.08205	k					
8									ta	298.15						
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
22																
23																
24																
25																
26																
27																
28																
29																
30																
31																

Equación de Antoine mm de Hg	Temp °C	P vapor (mmHg)	Flujo (m³/min)	Pvap (Vseg)	fao	wash	fso	wash	fso	wash
17.09204287	10	17.09204287	20	3.33E-04	3.32E-07	1.1506	((SP\$29*1.15)/0.08205*(G16+273.15))	SP\$30	#####	SP\$31
POTENCIA(10,(SC\$15-(SD\$15/(SE\$15+G16))))	G15:5		K15:5	4.17E-04	4.08E-07	1.4382				
33.10486071	20	33.10486071	30	5.00E-04	4.81E-07	1.7258				
45.18034271	25	45.18034271	35	5.83E-04	5.52E-07	2.0135				
60.84426453	30	60.84426453	40	6.67E-04	6.20E-07	2.3011				
81.0209495	35	81.0209495	45	7.50E-04	6.86E-07	2.5889				
106.7048274	40	106.7048274	50	8.33E-04	7.50E-07	2.8764				
138.0757621	45	138.0757621	55	9.17E-04	8.12E-07	3.1640				
			60	1.00E-03	1.03E-06	3.4517				
			65	1.08E-03	1.12E-06	3.7393				
			70	K2369/100	#####	#####				

prep a °C	10	prep a °C	15
p2oh	0.02248	p2oh	H16/790
ps	0.78547	ps	K3/790
RM	0.0290	RM	P2B/P29-
			P2B

Resultados:

Condiciones de operación.

Flujo de N_2 60 [ml/min]

Presión de sistema 600 mm_{Hg} (Ciudad de México)

Temperatura del condensador parcial 39 °C

Presión parcial del 2PrOH = 100 mmHg a 39°C

Temperatura línea de alimentación 60 °C

Temperatura de línea de salida 60 °C

Temperatura de válvula de inyección 70 °C

Temperatura de saturador 50 °C

Temperatura del condensador parcial 40 °C

Masa de catalizador 1 gr.

Cálculos

$$V_{N_2} = \left(60 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} \right) \left(\frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ ml}} \right) = 0.001 \text{ lt/seg}$$

$$P_{2\text{PrOH}} = (100 \text{ mmHg}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 0.131578 \text{ atm}$$

$$P_s = (600 \text{ mmHg}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) = 0.789473 \text{ atm}$$

$$RM = \frac{P_{2\text{PrOH}}}{P_s - P_{2\text{PrOH}}} = \frac{0.131578}{0.6578947} = 0.1999 \frac{2\text{PrOH}}{N_2} \quad \delta \quad \left(\frac{N_2}{2\text{PrOH}} \right) = 5$$

$$FAO = \frac{(0.789473 \text{ atm}) \left(0.001 \frac{\text{lt}}{\text{s}}\right)}{\left(0.08205 \frac{\text{lt atm}}{\text{g mol K}}\right) (298.15 \text{ K})} (0.1999 \text{ g}) =$$

$$FAO = \left(\frac{7.894 \cdot 10^{-4} \text{ S}}{24.4632 \text{ g mol}}\right) (0.1999 \text{ g}) = (3.2268 \cdot 10^{-5}) (0.1999)$$

$$FAO = 6.45 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{seg}}$$

$$F_{N_2} = 3.2268 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{seg}} \quad \text{Flujo Molar de } N_2$$

$$PM_{N_2} = 28.01 \text{ gr/mol}$$

$$T_a = 298.15 \text{ K}$$

$$P_S = 600 \text{ mmHg}$$

$$PM_{2PrOH} = 58 \text{ gr/mol}$$

$$V_{O_{N_2}} = 3.6 \text{ l/h}$$

$$P_{2PrOH} = 100 \text{ mmHg}$$

$$R = 0.08205 \frac{\text{latm}}{\text{g mol K}}$$

$$M_{CAT} = 1 \text{ g}$$

$$WSVH = \frac{PM_{N_2} \left(\frac{P_S \cdot V_{O_{N_2}}}{R T_a}\right) + PM_{2PrOH} \left(\frac{P_S \cdot V_{O_{N_2}}}{R T_a}\right) \left(\frac{P_{2PrOH}}{P_S - P_{2PrOH}}\right)}{M_{CAT}} =$$

$$WSVH = \frac{28.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{\left(\frac{600}{760}\right) \text{atm} \cdot \left(3.6 \frac{\text{l}}{\text{hr}}\right)}{\left(0.08205 \frac{\text{latm}}{\text{mol k}}\right) (298.15 \text{ K})}\right) + 58 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \left(\frac{\left(\frac{600}{760}\right) \text{atm} \cdot \left(3.6 \frac{\text{l}}{\text{hr}}\right)}{24.46 \frac{\text{latm}}{\text{mol}}}\right) \left(\frac{100}{600-100}\right)}{0.1 \text{ gr}} =$$

$$WSVH = \frac{(28.01 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}) (0.11619 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}) + (58 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}) (0.11619 \frac{\text{mol}}{\text{hr}}) (0.2)}{0.1 \text{ gr}} = 4.60228 \text{ h}^{-1}$$

Flujo Volumétrico N₂

Posteriormente a la línea le conectamos una "tee", a cada uno de los extremos con un pequeño tramo de tubing, una válvula de paso, la línea va hacia el reactor, y la otra a otro sistema bypass, al cual también se une la entrada de los gases provenientes de los cilindros.

"El reactor:"

El reactor (Figura 8) esta compuesto por un tubo de acero inoxidable de 7 cm de diámetro por 21 cm de largo, en la parte superior tiene cuerda y una tapa roscada la cual en el centro de la tapa tiene un tubo de 10 cm, que se introduce al centro del reactor, sellado por la parte inferior, todo esto esta herméticamente sellado, y este pequeño tubo permite introducir un termopar y conocer así la temperatura en el centro del reactor y la superficie del catalizador.

A 2 cm. de la tapa, esta soldado un pequeño tubo de un cuarto de pulgada con cuerda, por donde entran los gases provenientes del saturador a la cámara de reacción.

En la parte inferior también esta roscada, es la entrada del soporte del catalizador, debe sellar herméticamente, a dos centímetro de la parte inferior está la salida de los gases hacia el cromatógrafo.

En la salida de los gases se conecta una "tee" y a ambos extremos se coloca una válvula de paso a cada una de las líneas, esta una válvula que servirá para purgar y/o drenar el reactor, en caso de que haya un exceso de presión poderla liberar, sin necesidad de que actúe la válvula de alivio que contiene el reductor de presión.

Esquema del reactor

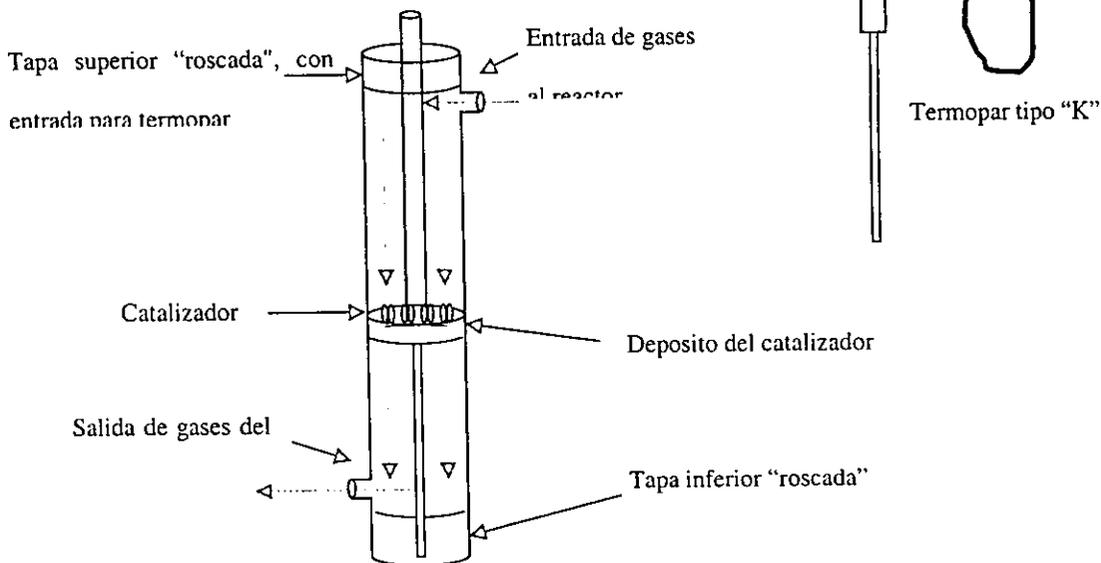


Figura 8

La otra válvula servirá para detener el flujo, y determinar el flujo de los gases antes de entrar al cromatógrafo de gases.

Se coloca otra "tee", en la cual a una de las líneas se le pone una válvula de paso, a la otra se conecta con tubing hasta la válvula de inyección de 6 pasos.

Válvula de inyección

La válvula inyectora (Figura 9) cuenta con seis orificios "llamados también pasos", solamente tiene dos posiciones.

El gas entrante de la planta, fluye por el "Loop" llenándolo, el exceso es liberado a la atmósfera, por otro lado deja que entre el gas de arrastre al cromatógrafo (N_2) sin causar ninguna alteración.

El gas de arrastre que entraba al cromatógrafo es desviado hacia el "Loop", haciendo que la muestra salga de éste, sea introducida al inyector, y posteriormente a la columna para su separación e identificación.

Por otro lado deja entrar y salir la corriente del gas proveniente de la planta sin interferir.

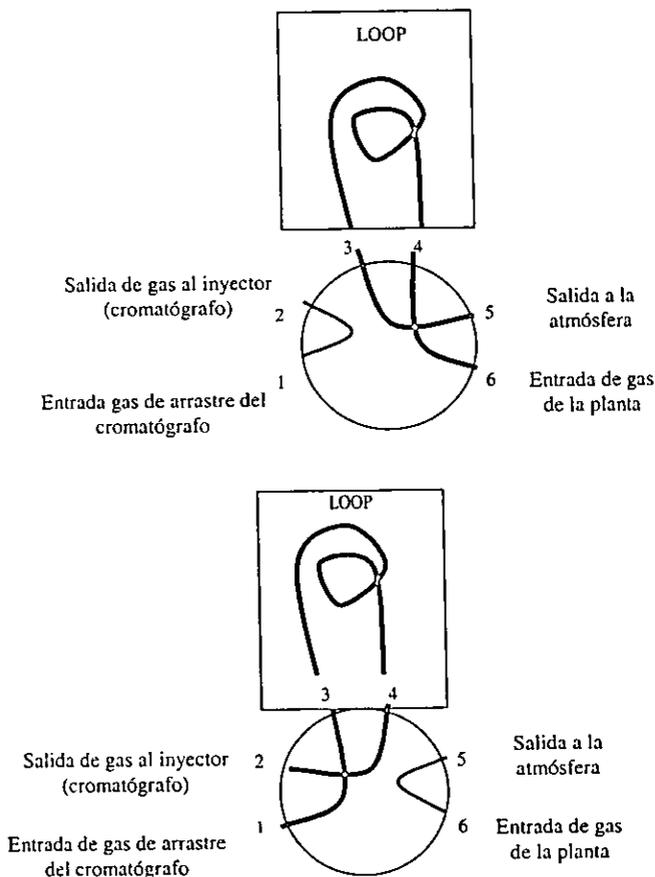


Figura 9

Capítulo IV PARTE EXPERIMENTAL

El Catalizador que se utilizó para esta prueba fue en una arcilla impregnada con ácido trifluorometano sulfónico (F_3CSO_3H).

Para conocer el comportamiento de la planta se realizaron una serie de experiencias preliminares, donde se probaron principalmente catalizadores sólidos ácidos y su actividad fue medida en función de la deshidratación de alcoholes, para tal efecto se empleó alcohol isopropílico al que se le fueron modificando la temperatura, flujos y relaciones con la intención de conocer los parámetros óptimos de operación, las condiciones de operación establecidas de forma las que a continuación se describen.

Protocolo de operación.

Encendido de la planta catalítica de flujo

Nos aseguro que estén limpias las líneas de gases, mediante cromatogramas (en frío)

1. Preparación de válvulas.
2. Carga del reactor.
3. Prender controles de temperatura de entrada, reactor, salida, válvula, calentamiento de saturador, y baño de recirculación, esperar a que se estabilice.
4. Purgar línea y reactor.
5. Verificar que no reaccionen catalizador con gas de arrastre pasando por el catalizador (reactor).
6. Activación de.
7. Pasar el líquido en estudio por zona de test.
8. Inicio de procedimiento de paro.
9. Purga de reactor
10. Purga de línea
11. Apagado de la planta.

Preparación de válvulas

Las válvulas que variaron de una posición a otra:

Se describe como *ON* las válvulas que deberán estar abiertas y *OFF*, las cerradas, durante el funcionamiento de la microplanta (están resaltadas.)

ON 2,4,6,9,10,

OFF 1,3,5,7,8,9,11,12,13,14,15,16

Carga del reactor y purga

Se peso 1 gr. de catalizador y se deposito en el recipiente

El diámetro de partícula debió ser lo suficientemente grande, para no atravesar la rejilla metálica donde se sostuvo.

Se colocó dentro del reactor y se cerró hasta quedar hermético.

Se purgó el reactor para eliminar el aire, solamente quedó la atmósfera en cual se trabajo.

Válvulas

ON 2,6,9,10,11

OFF 1,3,5,7,8,12,13,14,15,16

Monitoreo de gases sin pasar por el reactor

Se monitoreó los gases que se utilizaron

ON 2,6,8,12,

OFF 1,3,5,6,7,9,10,11,13,14,15,16

Verificar gases en cromatógrafo pasando por el reactor

ON 2,6,9,11

OFF 1,3,5,7,8,10,12,13,14,15,16

Activación de catalizador

Para lograr hacer que las reacciones tengan mayor eficiencia y repetibilidad, se dejó (por el período de una hora) que el reactor alcanzara la temperatura de operación y que los gases fluyeran por él. De esta forma se eliminó y / o arrastró el agua, que suelen retardar los procesos de absorción y desorción.

Inicio de reacción

Al inicio de la reacción se movieron algunas válvulas, para introducir el material a reaccionar por el lecho del reactor.

Válvulas

ON 2,5,7,9,11

OFF 1,3,6,8,10,11,13,14,15,16

Una vez que esto ocurrió, se dió tiempo para que se estabilizara.

Paro

Se estableció un mecanismo de paro, con el fin de interrumpir las reacciones, sin peligro de dañar una parte del equipo o que se pueda llegar a una concentración explosiva.

El orden más adecuado para éste fue el siguiente.

Suspensión de entrada de sustrato a reactor

Válvulas

ON 2,6,9,10,11

OFF 1,3,5,7,8,12,13,14,15,16

Se logró que no ocurrieran más reacciones en el lecho del reactor, mediante la suspensión de la entrada de la materia prima, con el gas de arrastre se ocasionó que el sustrato, detenido en el catalizador, se evacuara.

Después de un intervalo de tiempo en el cual no se observó reacción, o que no se detectó materia prima o productos en la salida del proceso, se purgo completamente el reactor.

ON 2,6,8,10,12

OFF 1,3,5,7,9,11,13,14,15,16

Apagar control de temperatura

Pasos para interrumpir la energía eléctrica.

1) Línea de reactor (calentamiento), entrada y salida.

Cuando se observo que no hay materia prima o productos en la línea, se apagó el control de temperatura de la válvula inyectora, esto es importante para evitar que quede sucia.

2) Apagar cromatógrafo.

Se apagó el cromatógrafo con el orden determinado en el manual del equipo, se enfrió el horno a una temperatura menor de 50 ° C, se apagó el detector e inyector, y se cerraron los gases, finalmente se desconecto el equipo de la corriente eléctrica.

Análisis de Resultados

Los resultados obtenidos se describen en la tabla 5 que a continuación se expone

En ella se muestra las temperaturas, carga y productos obtenidos.

Isopropanol – Propeno

Nº Cromatograma		68	79	82	83	85	87	93	94
M. Prima									
Temperatura	°C	70	85	105	120	135	150	180	250
propeno		0	3.55	15.78	29.92	90.44	95.27	97.38	97.53
Éter isopropílico		0	3.1	7.1	9.27	0.59	0.38	0.49	0.55
Acetona		0	0	0	0	0.26	0.22	0.15	0.18
isopropanol		100	93.36	77.11	59.68	8.6	3.63	1.45	1.09
	total	100	100.01	99.99	98.87	99.89	99.5	99.47	99.35

Tabla 5

Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica (Figura 10), donde podemos observar la aparición de productos, y la transformación de la materia prima.

Los productos se identificaron mediante estándares, salvo en el caso del propeno, que era muy complicado introducirlo al cromatógrafo por ser gas a T ambiente, por lo cual recurrimos a una técnica acoplada CG-MASAS (Varian 3800), y resonancia magnética nuclear RMN (300 Mhz).

Aunque realmente con espectrometría de masas se puede identificar claramente debido a que peso molecular es tan pequeño que no hay posibilidades de equivocarnos en la estructura.

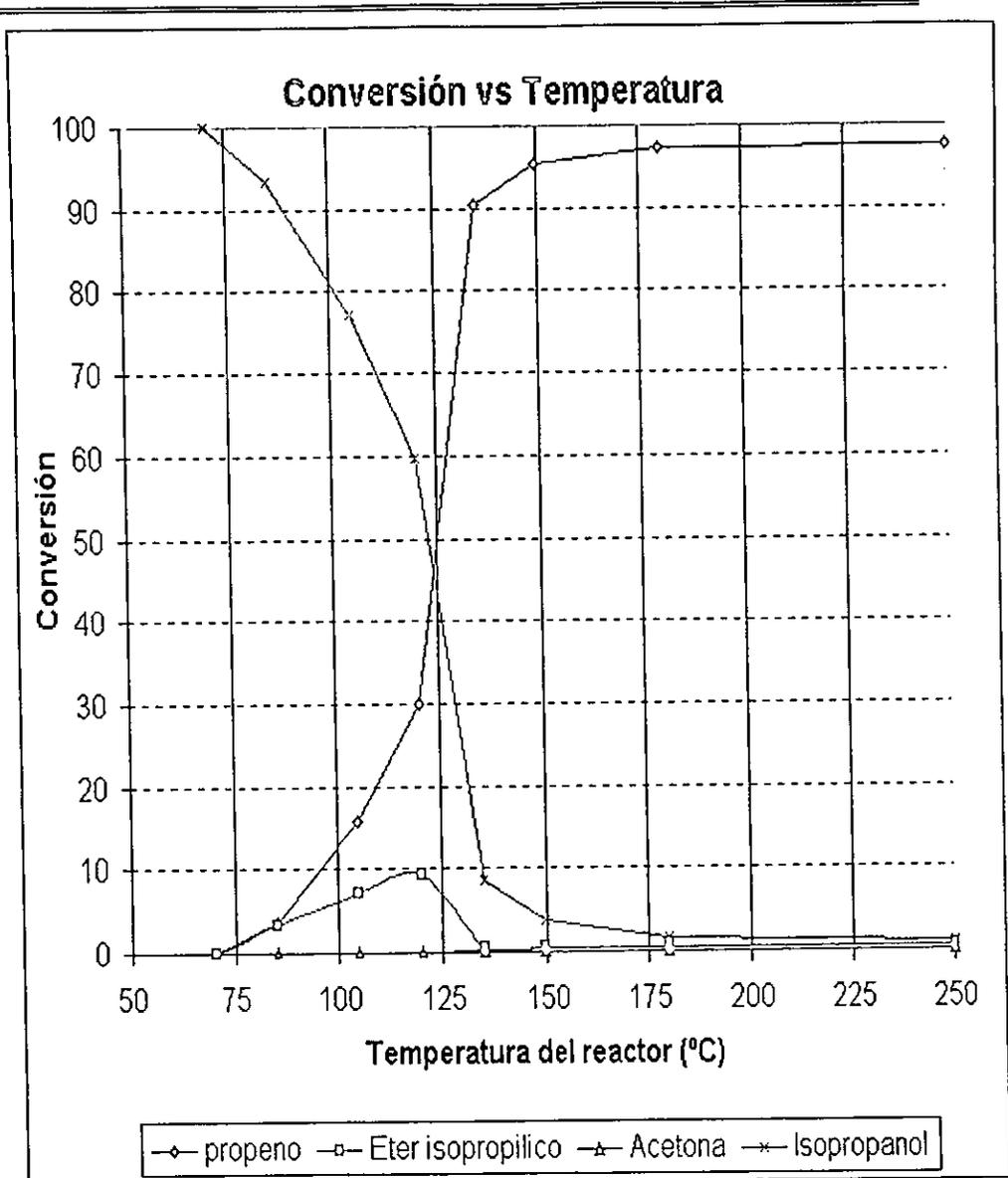
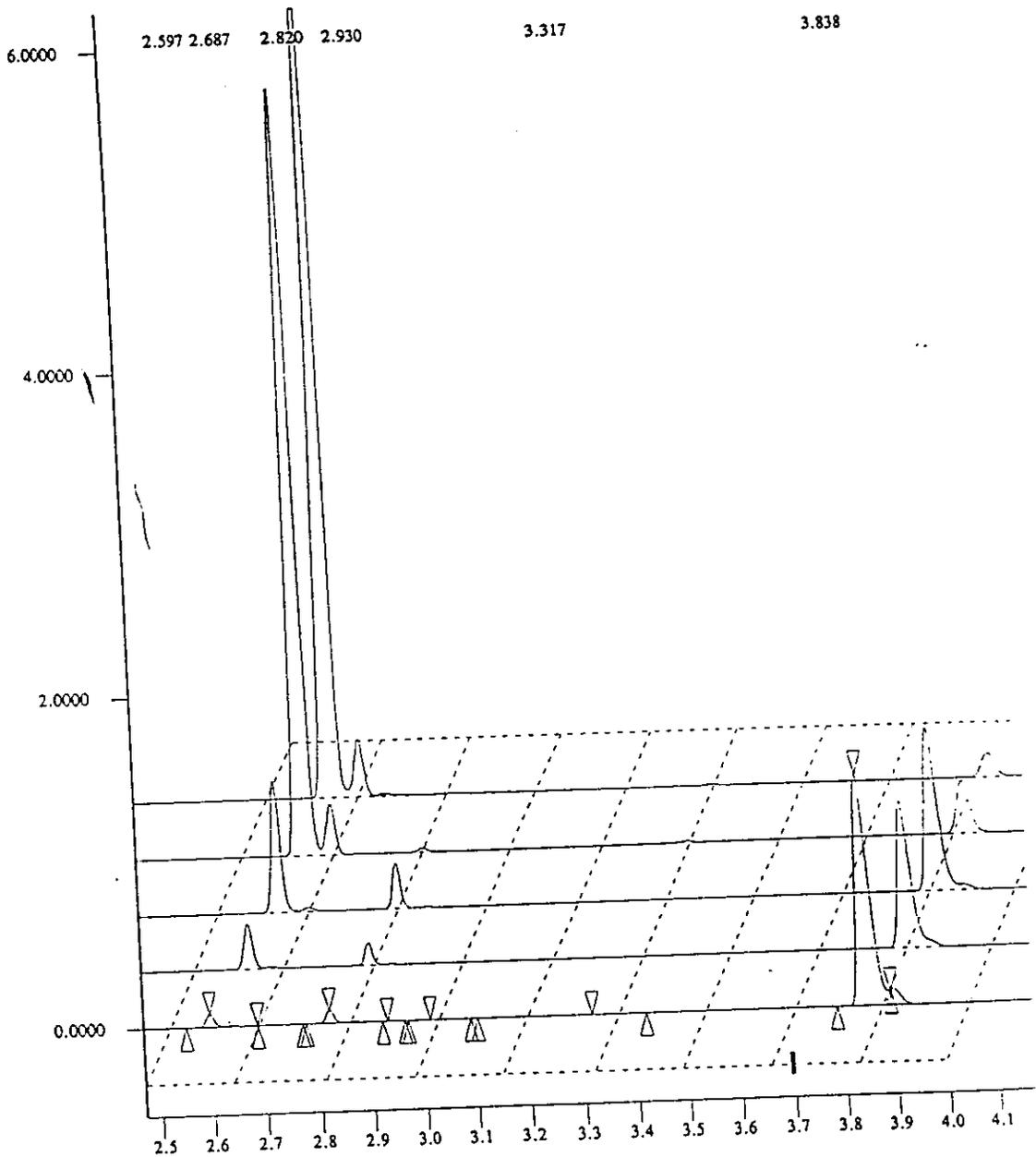
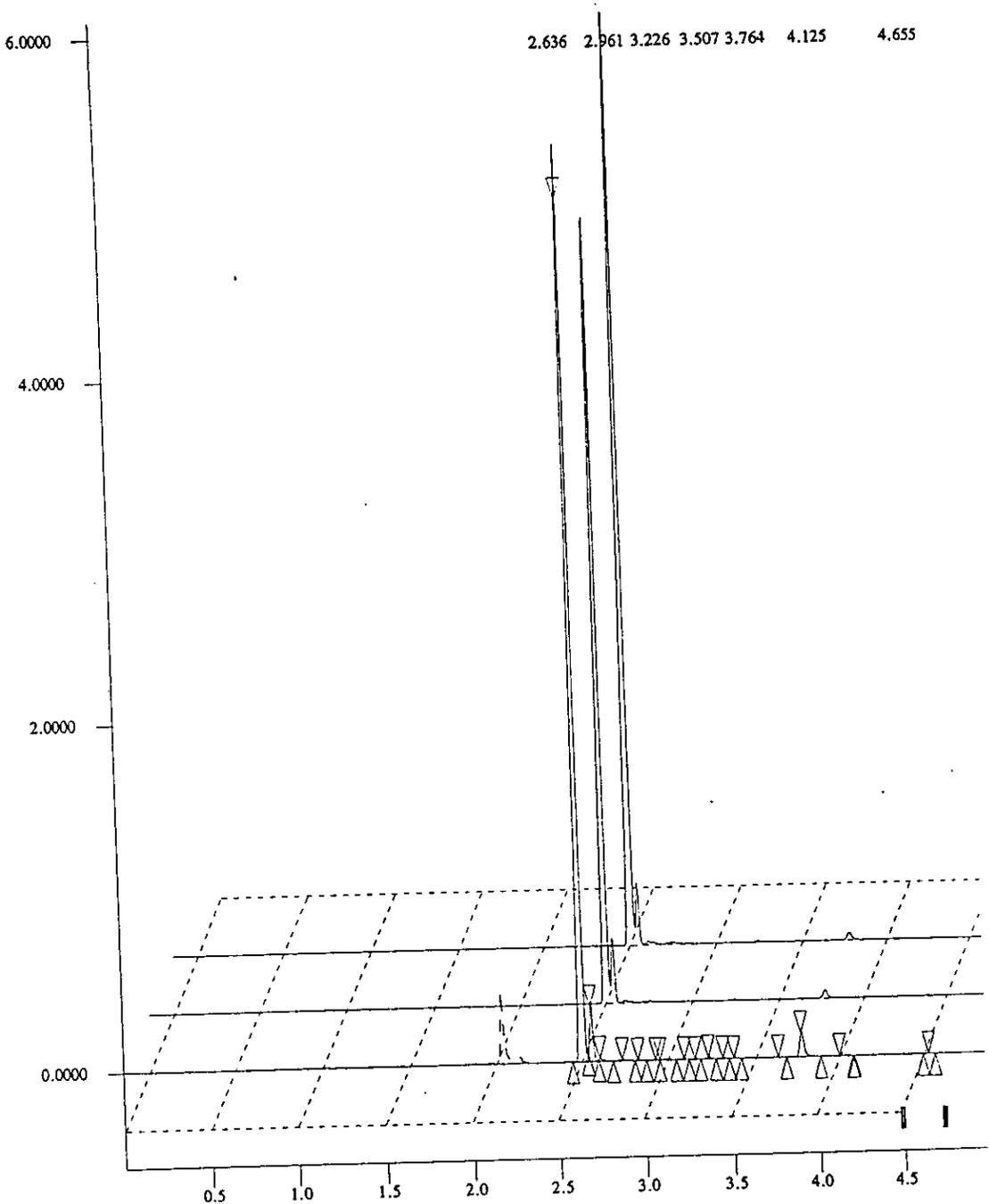


Figura 10



Filename: A:ISOPP079.RUN Channel: Front = FID
 Filename: A:ISOPP082.RUN Channel: Front = FID
 Filename: A:ISOPP083.RUN Channel: Front = FID
 Filename: A:ISOPP085.RUN Channel: Front = FID
 Filename: A:ISOPP087.RUN Channel: Front = FID



Filename: C:\MISDOC\1\MARIANO\CROMAT\1\SOPP087.RUN Channel: Front = FID
 Filename: C:\MISDOC\1\MARIANO\CROMAT\1\SOPP093.RUN Channel: Front = FID
 Filename: C:\MISDOC\1\MARIANO\CROMAT\1\SOPP094.RUN Channel: Front = FID

Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP068.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

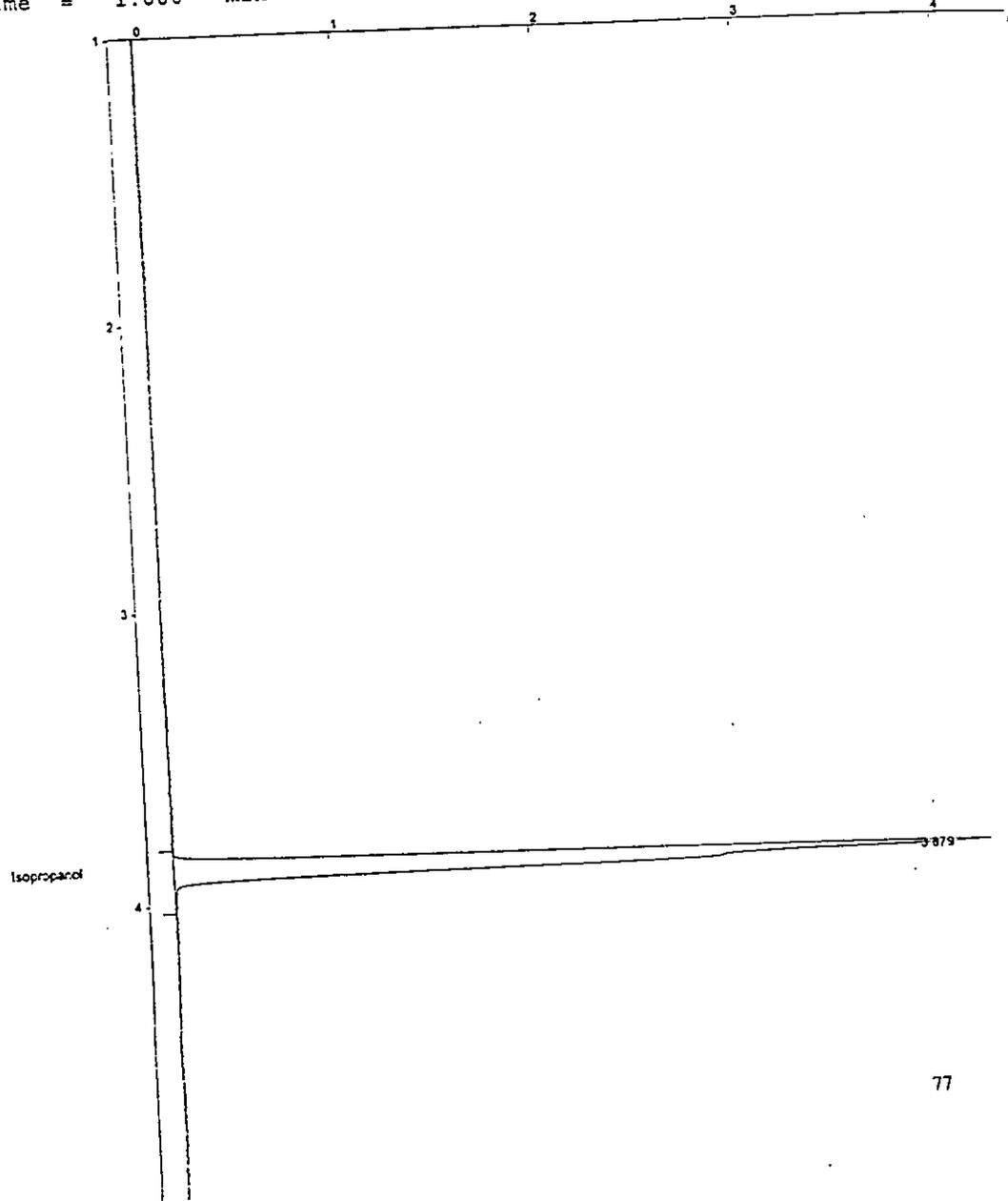
Mateo, X.M. 20

Injection Date: 24-MAY-0 1:52 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 1 Zero Offset = 0%
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP068.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 1:52 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco
Workstation: SAJOO
Instrument : CG 3800 NS 00102
Channel : Front = FID
Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Bus Address : 44
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes
1	Propeno		2.650						0 M
2	Eter isoprop		2.900						0 M
3	Acetona		3.400						0 M
4	Isopropanol	100.00	3.879	0.079	10954	BB	2.9		0
Group 0		254310.52		0.079	10954				
Totals:		100.00		0.079	10954				

Status Codes:
M - Missing peak

Total Unidentified Counts : 0 counts

Detected Peaks: 1 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: 0 microVolts

Noise (used): 12 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Non-reference peak not identified
Data Handling: Non-reference peak not identified
Data Handling: Non-reference peak not identified

Error Log:

3800 GC:

.....

A 85°C

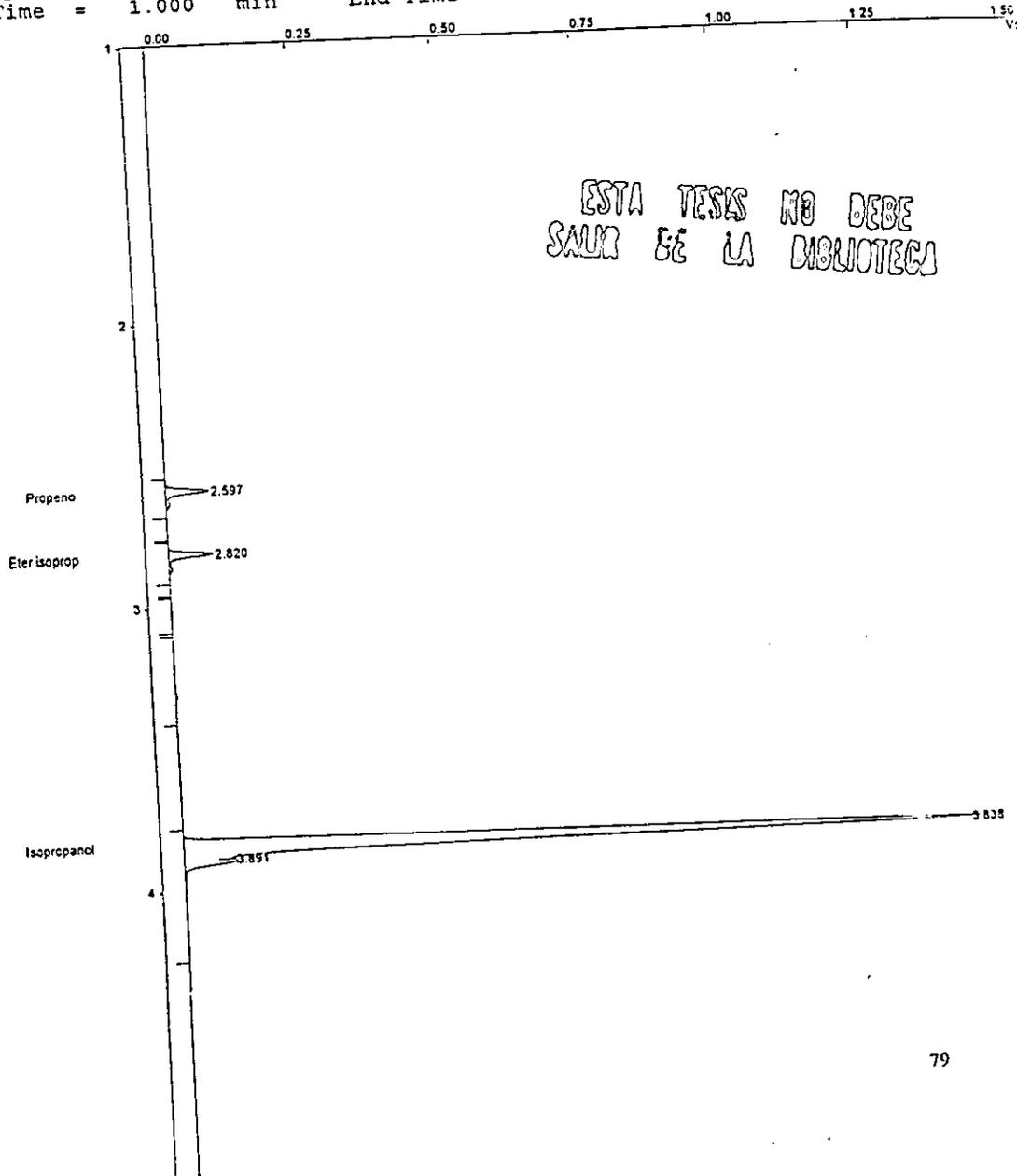
Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP079.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 3:24 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco
Workstation: SAJOO
Instrument : CG 3800 NS 00102
Channel : Front = FID
Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Bus Address : 44
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 6 Zero Offset = 2%
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP079.RUN
Method File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 3:24 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco
Workstation: SAJOO
Instrument : CG 3800 NS 00102
Channel : Front = FID
Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Bus Address : 44
Sample Rate : 10.00 Hz
Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes	
1	Propeno	3.55	2.597	-0.053	102886	BB	1.2		0	
2	Eter isoprop	3.10	2.820	-0.080	89784	VB	1.0		0	
3	Acetona		3.400						0 M	
4	Isopropanol	88.96	3.838	0.038	2580323	BV	1.7		0	
5		4.40	3.891	0.000	127520	VB	0.0		0	
-----			=====		=====		-----		-----	
	Group 0	100.01		-0.095	2900513					
-----			=====		=====		-----		-----	
	Totals:	100.01		-0.095	2900513					

Status Codes:
M - Missing peak

Total Unidentified Counts : 127520 counts

Detected Peaks: 6 Rejected Peaks: 4 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -23 microVolts

Noise (used): 26 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Non-reference peak not identified

Error Log:

3800 GC:

.....

Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP082.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

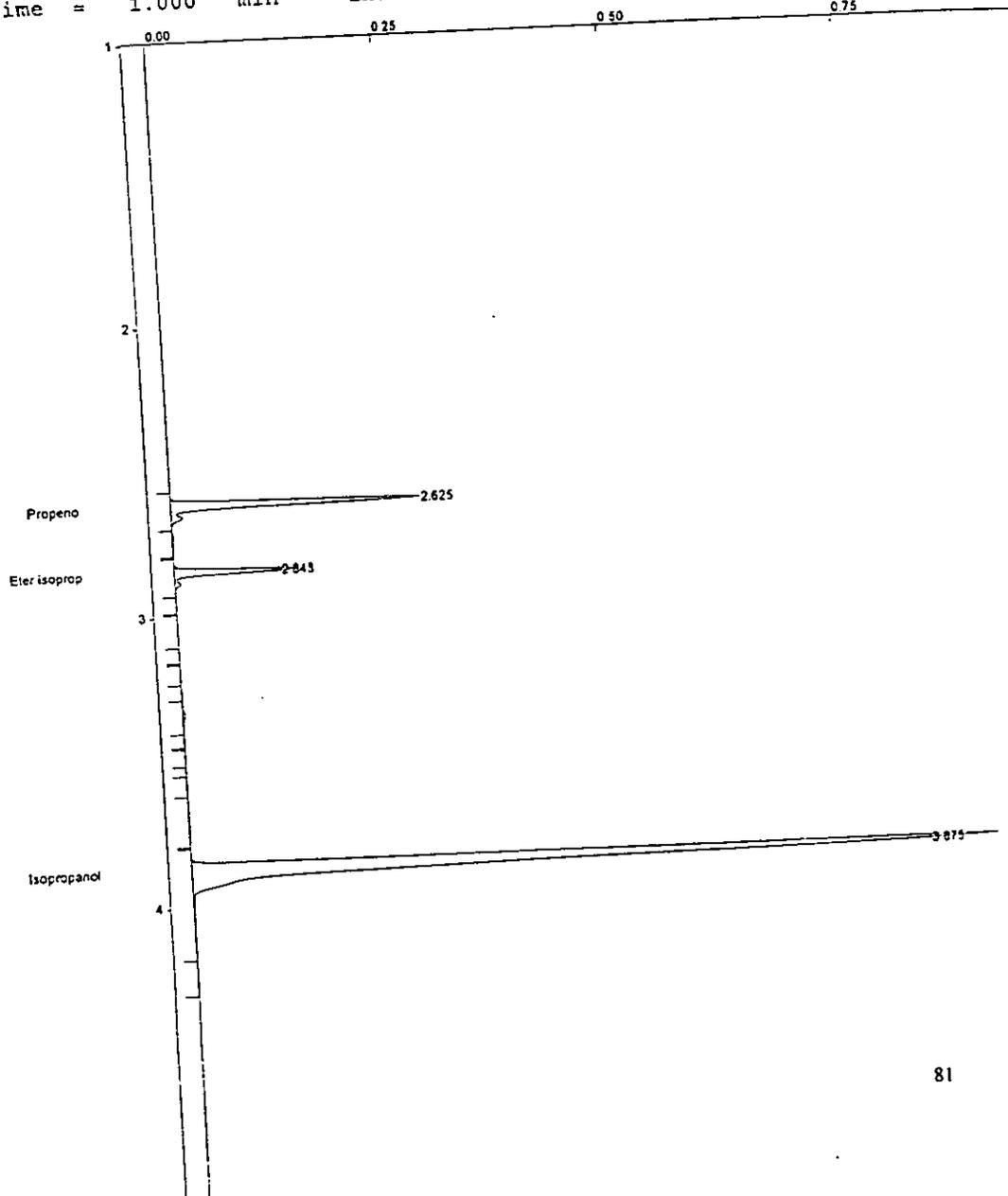
105 °C

Injection Date: 24-MAY-0 3:53 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 4 Zero Offset = 2%
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



Title : isopropanol a 2-propanona
 Run File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP082.RUN
 Method File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
 Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 3:53 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
 Workstation: SAJOO Bus Address : 44
 Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (min)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes
1	Propeno	15.78	2.625	-0.025	329441	BB	1.1		0
2	Eter isoprop	7.10	2.848	-0.052	148279	VV	1.0		0
3	Acetona		3.400						0 M
4	Isopropanol	77.11	3.875	0.075	1609397	PV	0.0		0
Group 0		99.99		-0.002	2087117				
Totals:		99.99		-0.002	2087117				

Status Codes:
 M - Missing peak

Total Unidentified Counts : 0 counts

Detected Peaks: 15 Rejected Peaks: 12 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -7 microVolts

Noise (used): 27 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Data Handling: Non-reference peak not identified

Error Log:

3800 GC:

.....

Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP083.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

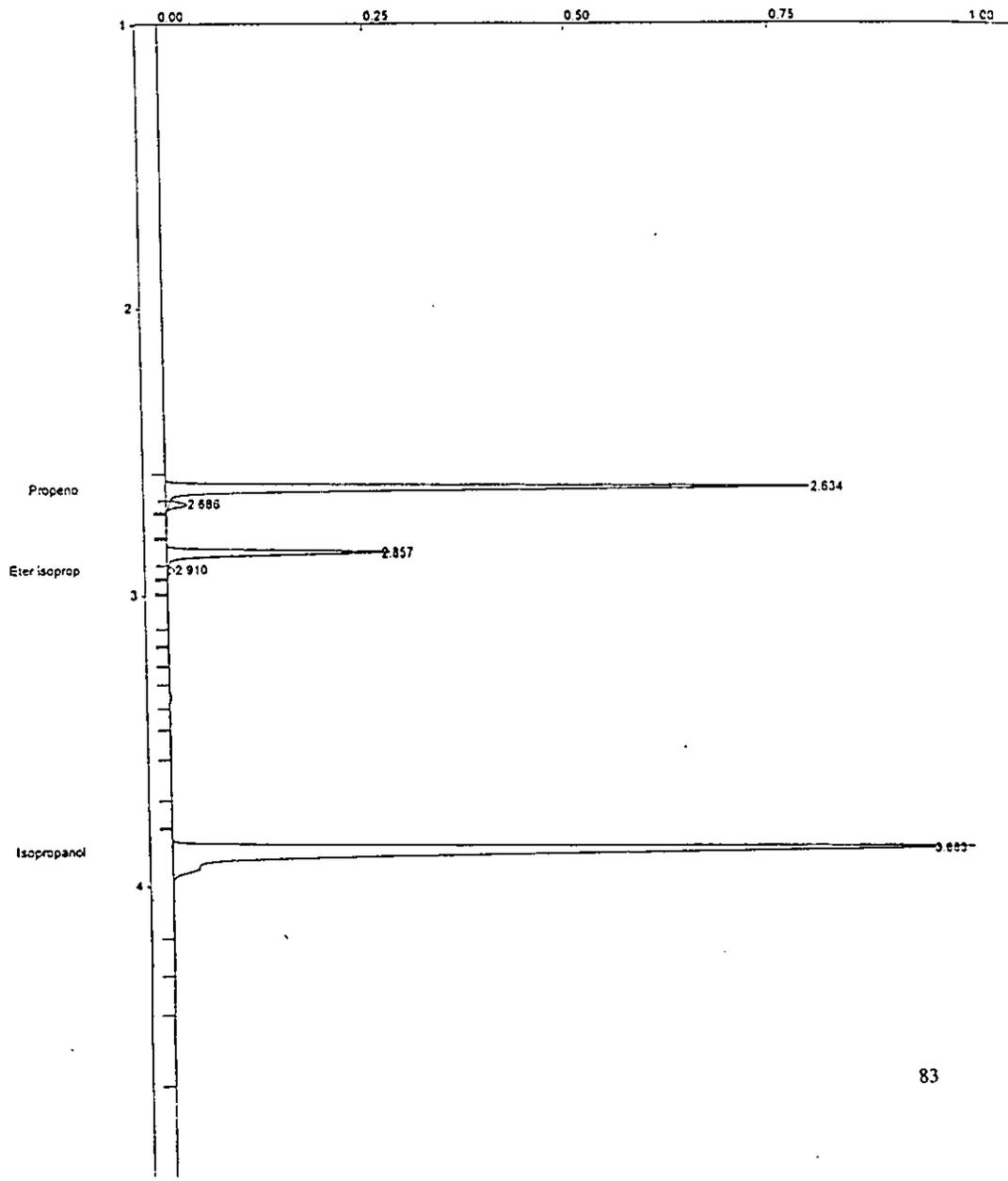
170%

Injection Date: 24-MAY-0 4:02 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 4 Zero Offset = 2%
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



135°C

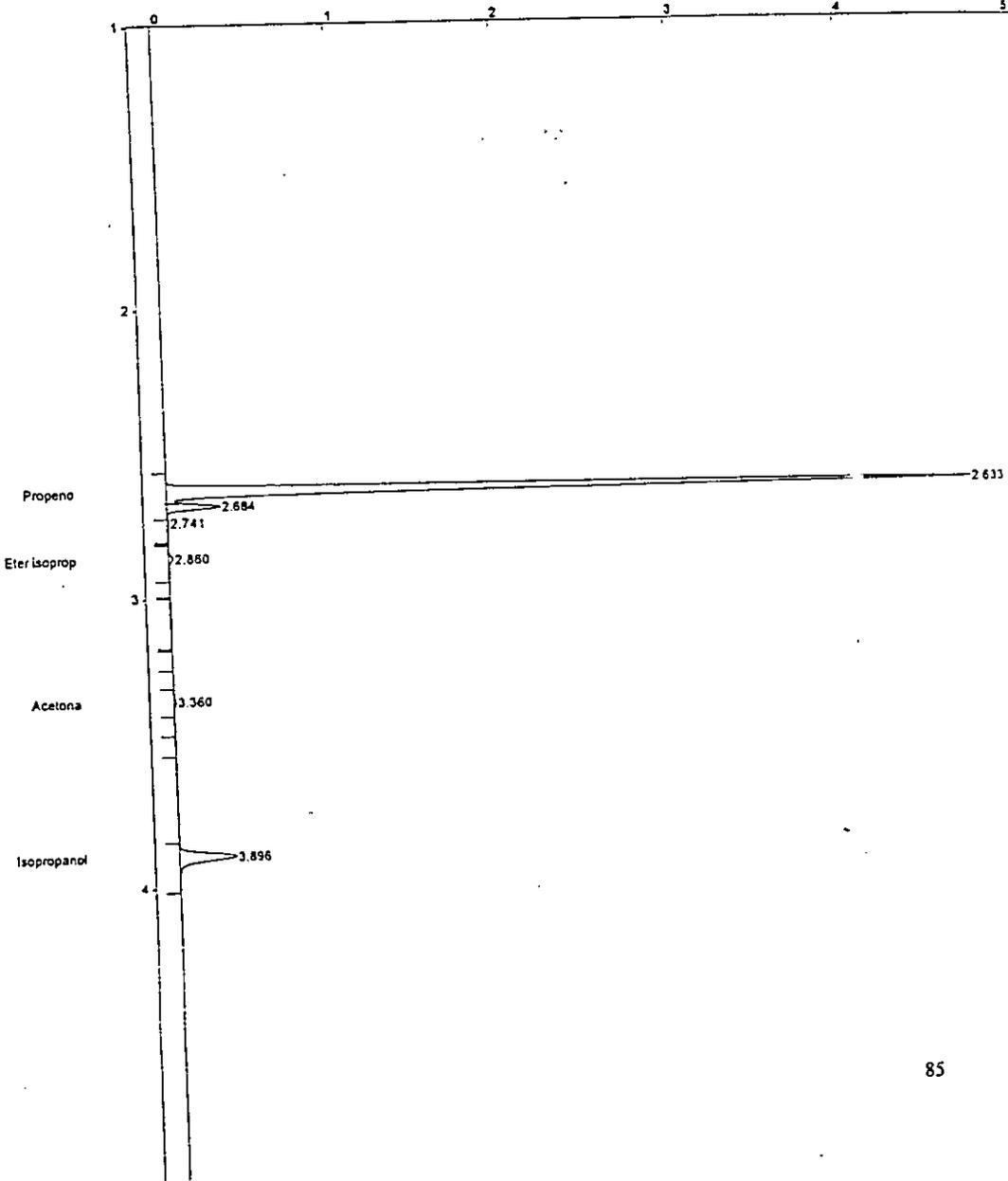
Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : A:\ISOPP085.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 5:35 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:27 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (100C Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 22 Zero Offset = 2%
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : A:\ISOPPO85.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 5:35 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:27 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes
1	Propeno	85.63	2.633	-0.017	5955217	BV	1.2		0
2		4.81	2.684	0.000	334533	VV	1.2		0
3		0.11	2.741	0.000	7706	TS	0.0		0
4	Eter isoprop	0.59	2.860	-0.040	40934	VP	1.3		0
5	Acetona	0.26	3.360	-0.040	17779	VV	1.5		0
6	Isopropanol	8.60	3.896	0.096	598144	BB	1.7		0
-----			-----		-----	-----		-----	
	Group 0	100.00		-0.001	6954313				
-----			-----		-----	-----		-----	
	Totals:	100.00		-0.001	6954313				

Total Unidentified Counts : 342239 counts

Detected Peaks: 12 Rejected Peaks: 6 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -24 microVolts

Noise (used): 242 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Error Log:

3800 GC:

.....

Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP087.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

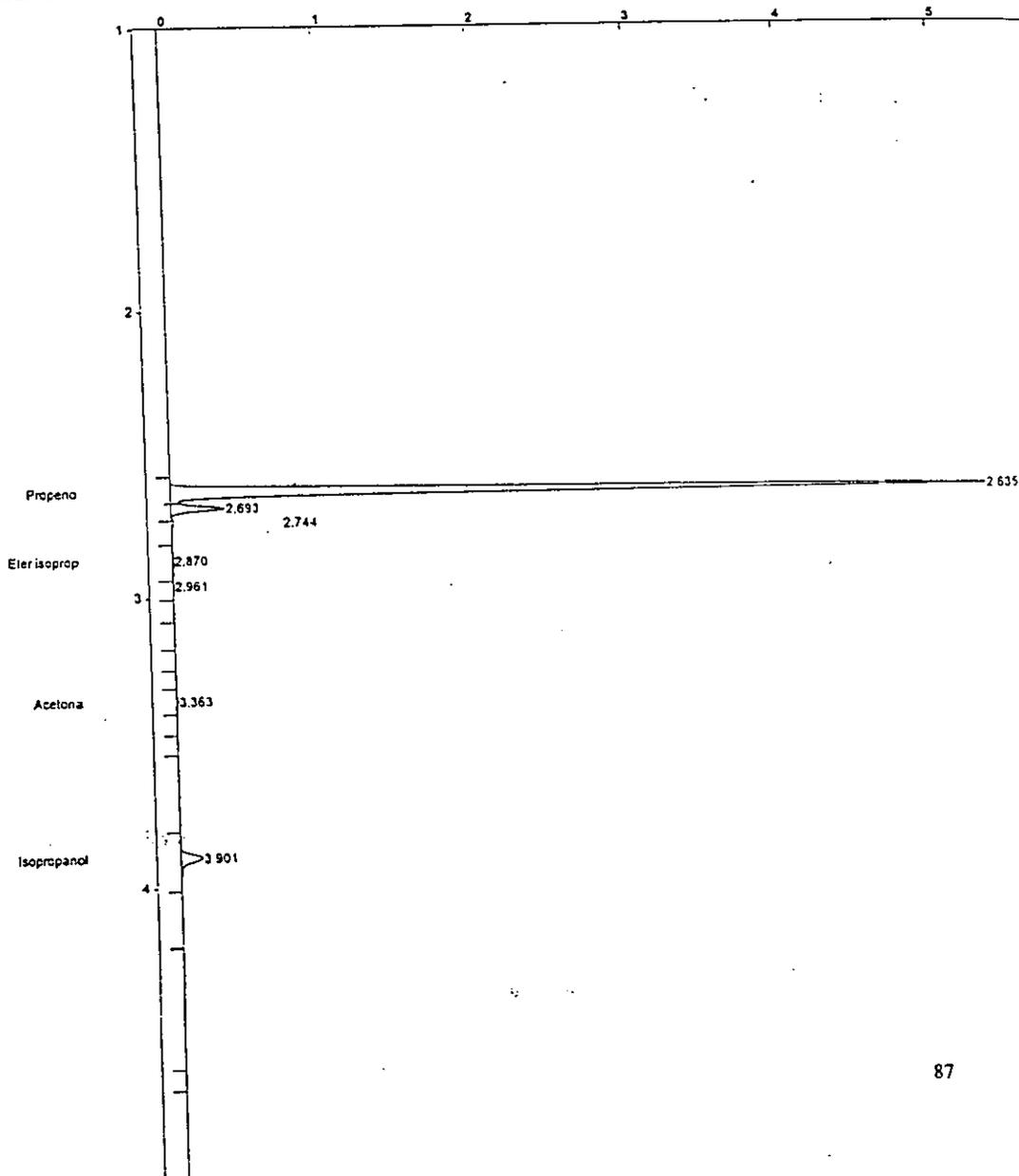
158°C

Injection Date: 24-MAY-0 5:15 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 2800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 25 Zero Offset = 2½
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



Title : isopropanol a 2-propanona
 Run File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP087.RUN
 Method File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
 Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 5:15 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:59 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
 Workstation: SAJOO Bus Address : 44
 Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes
1	Propeno	89.44	2.635	-0.015	6777651	BV	1.3		0
2		5.83	2.693	0.000	441782	VV	1.3		0
3		0.42	2.744	0.000	31671	VV	1.5		0
4	Eter isoprop	0.38	2.870	-0.030	29108	VV	3.5		0
5		0.08	2.961	0.000	5838	VV	2.4		0
6	Acetona	0.22	3.363	-0.037	17012	VV	1.5		0
7	Isopropanol	3.63	3.901	0.101	275136	VB	1.8		0
Group 0		100.00		0.019	7578198				
Totals:		100.00		0.019	7578198				

Total Unidentified Counts : 479291 counts

Detected Peaks: 16 Rejected Peaks: 9 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -15 microVolts

Noise (used): 162 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Error Log:

3800 GC:

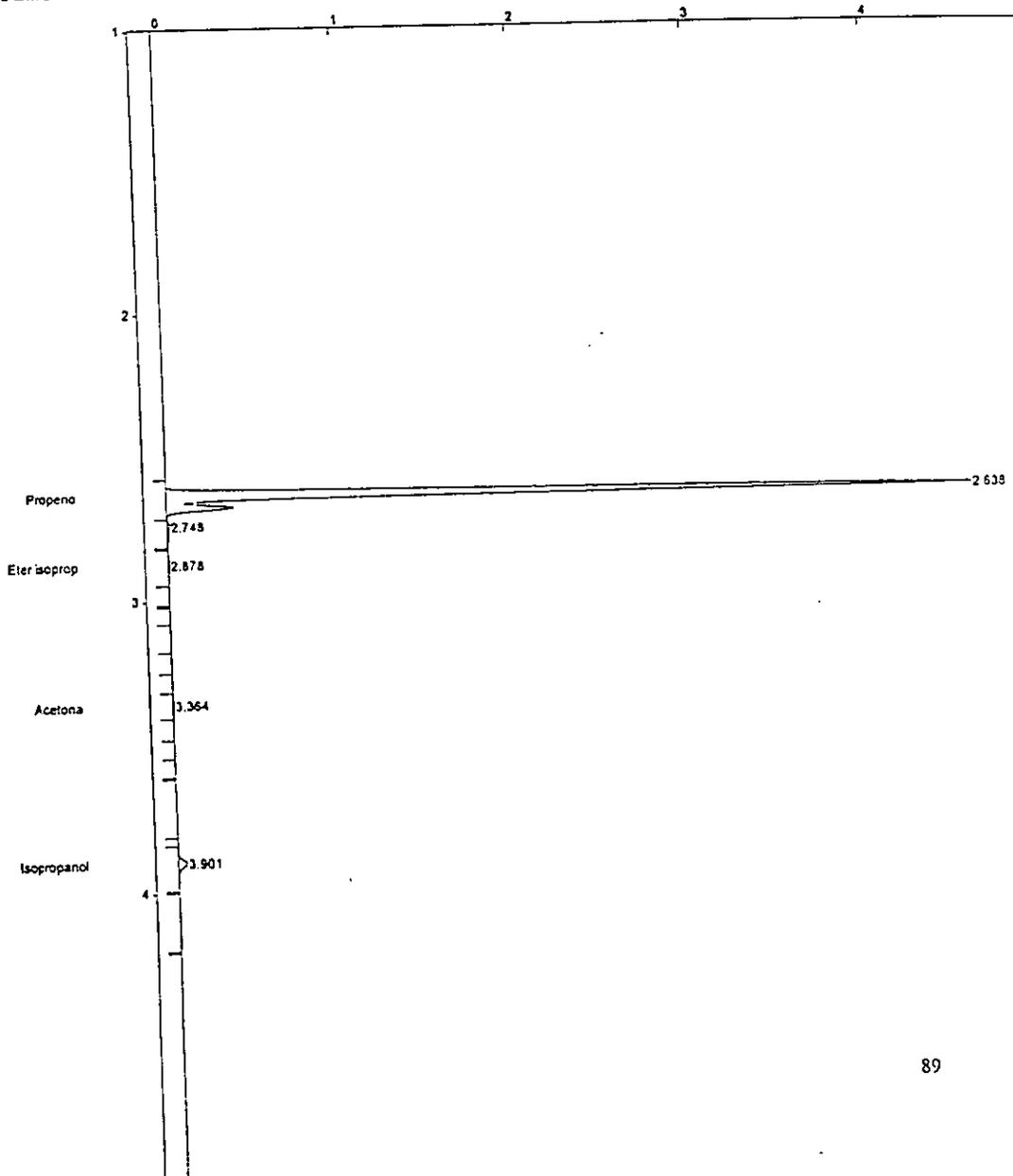
Title : isopropanol a 2-propanona
 Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP093.RUN
 Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
 Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 6:10 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:50 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
 Workstation: SAJOO Bus Address : 44
 Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 21 Zero Offset = 2%
 Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT~1\ISOPP093.RUN
Method File : C:\MISDOC~1\MARIANO\CROMAT~1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 6:10 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:50 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SJJO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
Peak Measurement: Peak Area
Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes
1	Propeno	97.38	2.638	-0.012	6098481	BB	1.2		0
2		0.53	2.748	0.000	33300	TS	0.0		0
3	Eter isoprop	0.49	2.878	-0.022	30361	TF	0.0		0
4	Acetona	0.15	3.364	-0.036	9098	TF	0.0		0
5	Isopropanol	1.45	3.901	0.101	90709	TF	0.0		0
Group 0		100.00		0.031	6262449				
Totals:		100.00		0.031	6262449				

Total Unidentified Counts : 33300 counts

Detected Peaks: 16 Rejected Peaks: 11 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -53 microVolts

Noise (used): 171 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Error Log:

3800 GC:

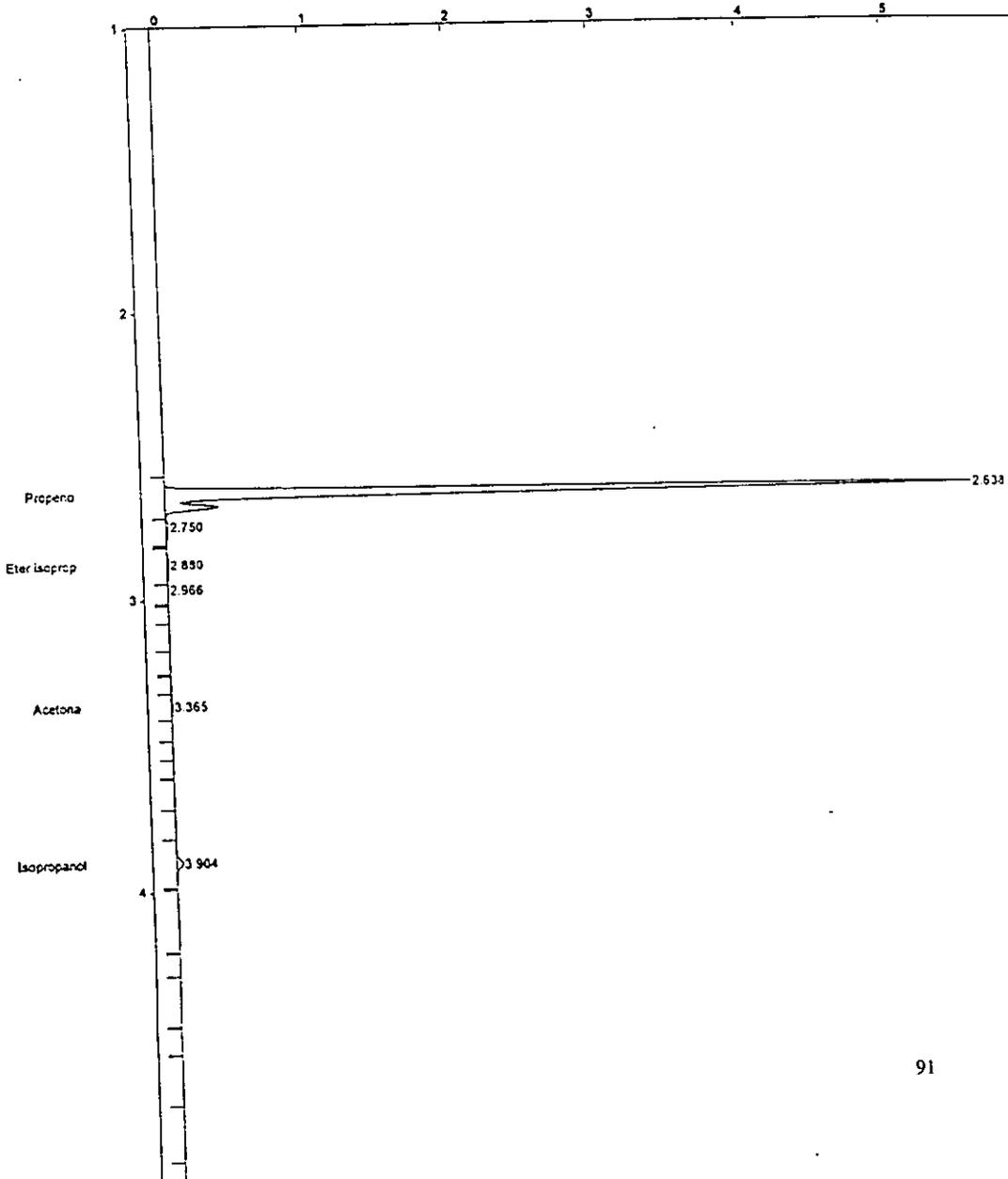
250
Title : isopropanol a 2-propanona
Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP094.RUN
Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 6:19 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:50 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
Workstation: SAJOO Bus Address : 44
Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Chart Speed = 4.95 cm/min Attenuation = 26 Zero Offset = 2%
Start Time = 1.000 min End Time = 4.997 min Min / Tick = 1.00



Title : isopropanol a 2-propanona
 Run File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOPP094.RUN
 Method File : C:\MISDOC-1\MARIANO\CROMAT-1\ISOMM.MTH
 Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 24-MAY-0 6:19 PM Calculation Date: 16-JUN-0 1:50 PM

Operator : mmarco Detector Type: 3800 (1000 Volts)
 Workstation: SAJOO Bus Address : 44
 Instrument : CG 3800 NS 00102 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : Front = FID Run Time : 4.997 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Group	Status Codes
1	Propeno	97.53	2.638	-0.012	7490924	BB	1.2		0
2		0.59	2.750	0.000	45052	TS	0.0		0
3	Eter isoprop	0.55	2.880	-0.020	42091	TF	0.0		0
4		0.07	2.966	0.000	5693	TF	0.0		0
5	Acetona	0.18	3.365	-0.035	13610	TF	0.0		0
6	Isopropanol	1.09	3.904	0.104	83458	TF	0.0		0
Group 0		100.01		0.037	7680828				
Totals:		100.01		0.037	7680828				

Total Unidentified Counts : 50746 counts

Detected Peaks: 21 Rejected Peaks: 15 Identified Peaks: 4

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -60 microVolts

Noise (used): 68 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Error Log:

3800 GC:

Method: A:\ISOMM.MTH

Notes

columna 90 inye y det 100 tiempo 5 min
Isopropanol a 2 propanona (acetona)
con nombres

3800 GC

Module Address: 44

Valve Table

Front Injector Type 1079

Oven Power: On
Coolant: Off
Enable Coolant at: 100 C
Coolant Timeout: 1.00 min

Temp (C)	Rate (C/min)	Hold (min)	Total (min)
100	0	5.00	5.00

Time (min)	Split State	Split Ratio
Initial	On	100

Front Injector EFC Type 1

Pressure (psi)	Rate (psi/min)	Hold (min)	Total (min)
10.0	0.00	5.00	5.00

Column Oven

Coolant: Off
Enable Coolant at: 50 C
Coolant Timeout: 20.00 min
Stabilization Time: 0.30 min

Temp (C)	Rate (C/min)	Hold (min)	Total (min)
90	0.0	5.00	5.00

Front FID Detector

Oven Power: On
Temperature: 100 C
Electronics: On
Time Constant: Fast

Time Range Autozero
(min)

Initial 12 yes

Output Port A

Time Signal Attenuation
(min) Source

Initial Front 4

Output Port B

Time Signal Attenuation
(min) Source

Initial Front 2

Output Port C

Time Signal Attenuation
(min) Source

Initial Front 2

Detector Information

Detector Bunch Rate : 4 points (10.0 Hz)
Monitor Length : 64 bunched points (6.4 sec)
Data File Name : isocu
Number Files From : 1

Integration Parameters Address 44 Channel Front

Subtract Blank Baseline : No
Initial S/N Ratio : 5
Initial Peak Width : 8 sec
Initial Tangent Height % : 5%
Monitor Noise : Before every run
Measurement Type : Peak Area
Initial Peak Reject Value : 5600 counts
Report Unidentified Peaks : Yes
Report Missing Peaks : Yes

Calibration Setup Address 44 Channel Front

Calculation Type : % (No Calibration)
Number of Calibration Levels: 1
Curve Origin : Force
Curve Fit : Linear
Weighted Regression : (None)
Replicate Treatment : Average Calibration Replicates

Averaging Weight : 50% (applied to new replicates)
Replicate Tolerance : Add replicates within tolerance of 0.5%
Out-of-Tolerance Action : No Action
Calibration Range Tolerance : 10.0%
Out-of-Tolerance Action : No Action

Verification Setup Address 44 Channel Front

Deviation Tolerance : 500.0%
Out-of-Tolerance Action : No Action

Peak Table Address 44 Channel Front

Reference Peaks Time Windows:Width: 0.10 min. Retention Time 2.0%
Other Peaks Time Windows :Width: 0.05 min. Retention Time 2.0%

Peak Name : Propeno
Attributes : Ref:N Std:N RRT:N Lock:N Group:0 Time: 2.650 min
Uses Standard :
Level 1 Amount: 1.000000
Coefficients : +0.0000e+000x^3 +0.0000e+000x^2 +0.0000e+000x +0.0000e+000

Peak Name : Eter isopropilico
Attributes : Ref:N Std:N RRT:N Lock:N Group:0 Time: 2.900 min
Uses Standard :
Level 1 Amount: 1.000000
Coefficients : +0.0000e+000x^3 +0.0000e+000x^2 +0.0000e+000x +0.0000e+000

Peak Name : Acetona
Attributes : Ref:N Std:N RRT:N Lock:N Group:0 Time: 3.400 min
Uses Standard :
Level 1 Amount: 1.000000
Coefficients : +0.0000e+000x^3 +0.0000e+000x^2 +0.0000e+000x +0.0000e+000

Peak Name : Isopropanol
Attributes : Ref:N Std:N RRT:N Lock:N Group:0 Time: 3.800 min
Uses Standard :
Level 1 Amount: 1.000000
Coefficients : +0.0000e+000x^3 +0.0000e+000x^2 +0.0000e+000x +0.0000e+000

Time Events Table Address 44 Channel Front

Time Events Table Empty

Report Format: Module 3800 Address 44 Channel Front

Title : isopropanol a 2-propanona
Print Chromatogram : Yes
Chromatogram Options:
Start Retention Time : 1.00 minutes
End Retention Time : 1440.00 minutes
Length in Pages : 1
Initial Chart Speed : 0.0 cm/min
Minutes per Tick : 1.0
Autoscale : On
Time Events : On
Chromatogram Events : On

Retention Times : On
Peak Names : On
Baseline : On

Print Results : Yes

Results Options:

Units :
Number of Decimal Digits : 3
Show Peak Group Totals : Yes
Run Log : Off
Error Log : Off
Calibration Report : Off
Revision Log : Off
Notes : Off
Convert Results to ASCII?: Off

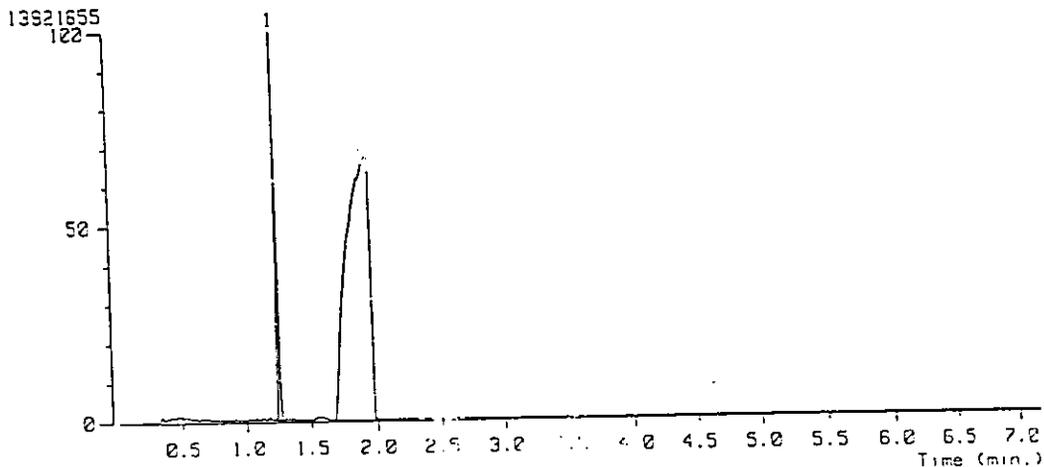
Calibration Block Reports

Print Report : No
Convert Report to ASCII? : Off

Print Copies : 1

[TIC]
Data : Dr-Damian-Carlos-070
Sample: Algueno
Note : -
Inlet : GC
Ion Species : Normal Ion

Date : 07-Jan-98 05:20
Ion Mode : EI+
TIC Range : m/z 29 to 650



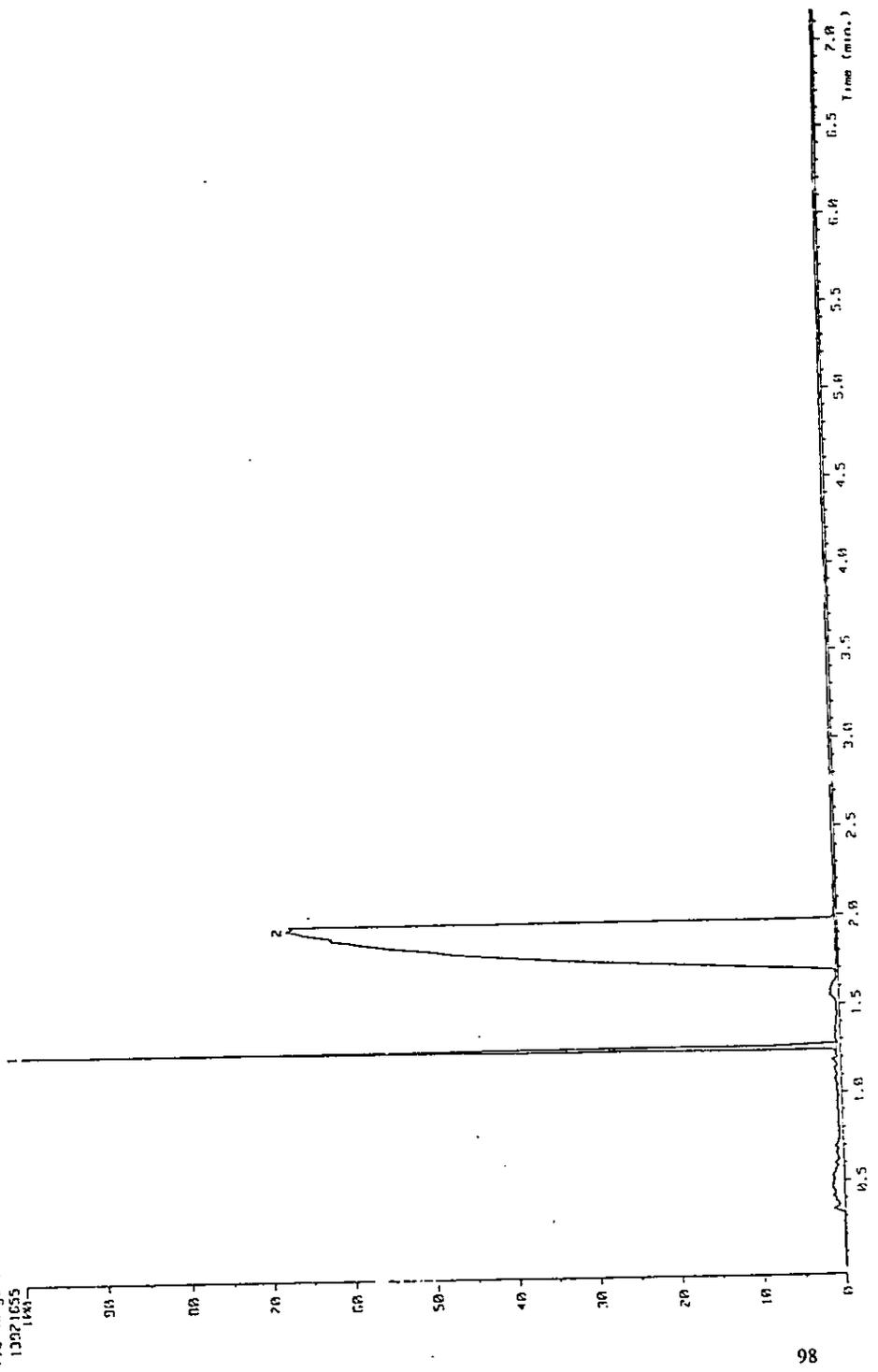
No.	RT[min]	Area	Area%	Height	Height%	Width[sec]	INTEG
1	1.26	1009.93	8.77	1323.52	59.67	0.72	BB
2	1.95	10552.10	91.27	294.65	10.33	11.08	BB

[TIC]
Date : 07-Jan-98 05:20
Sample: Miqueno
Note : -
Inlet : CC
Ion Species : Normal Ion [M⁺-Linear]
TIC Range : m/z 29 to 650
13021655
1641

Date : 07-Jan-98 05:20

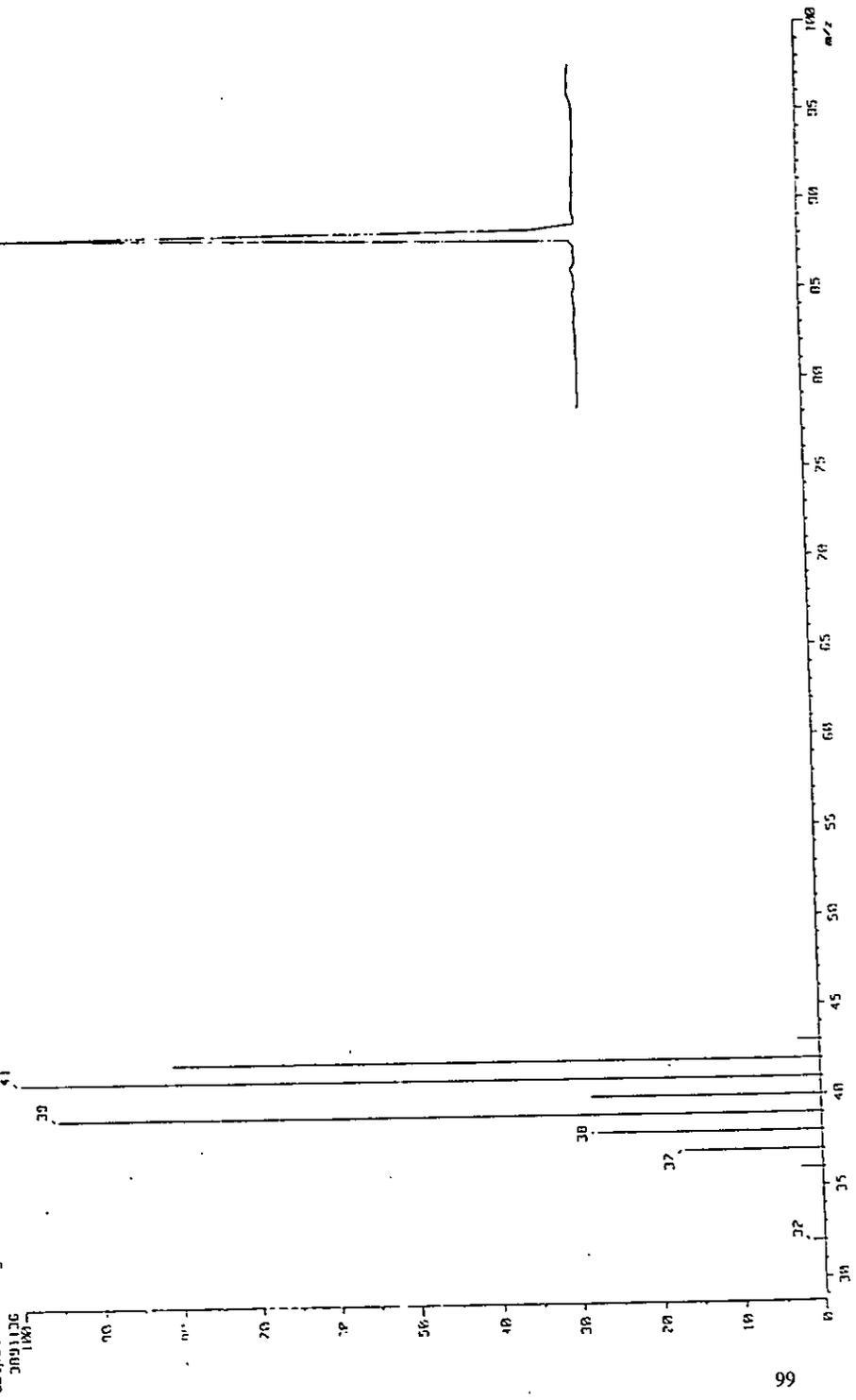
Ion Mode : EI+

Output RT Range : 0.00 to 7.10 min



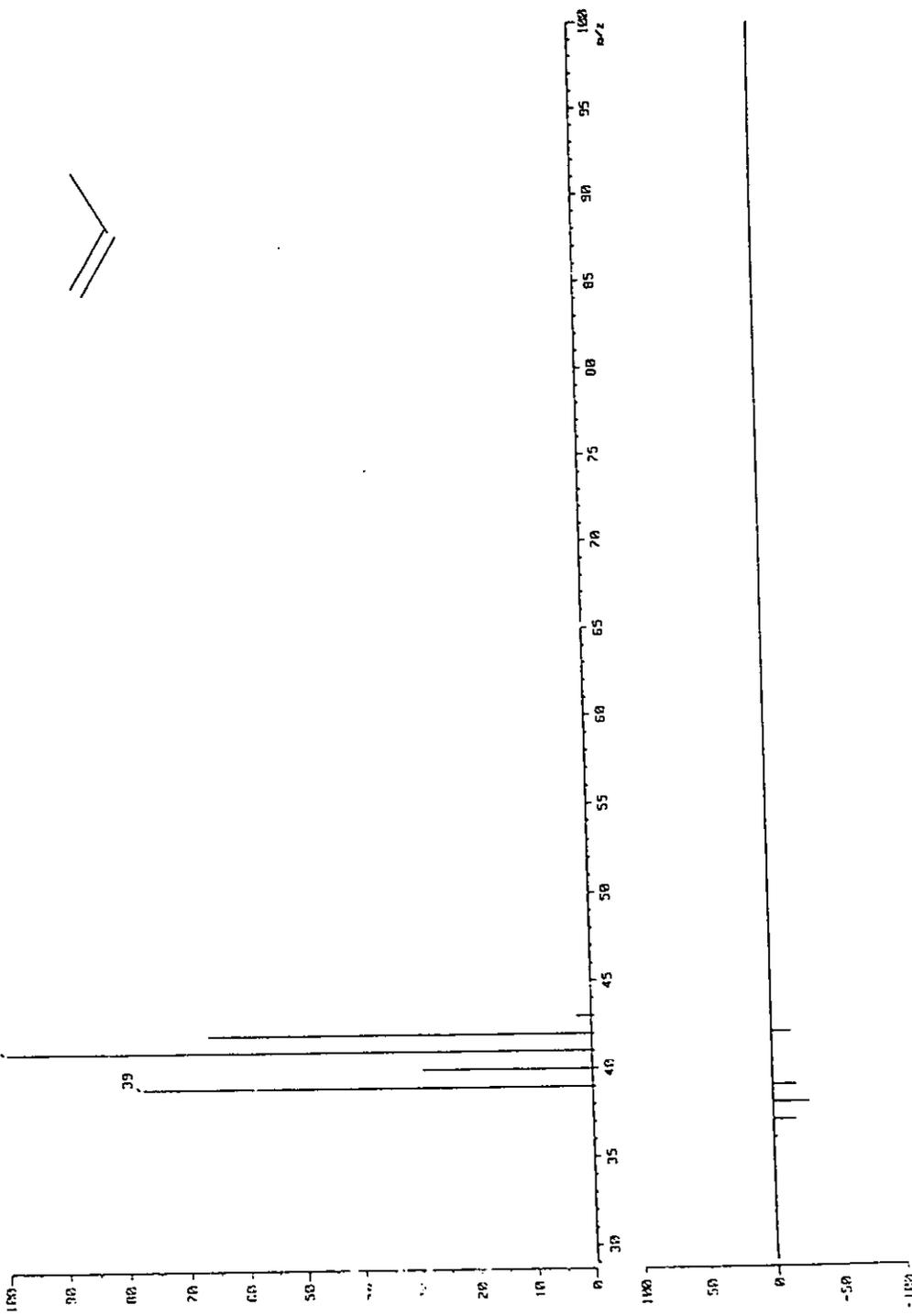
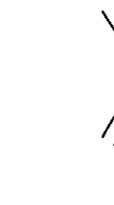
(Mass Spectrum)

Date : 07-Jan-90 05:20
Data : Dr-Damian-Carlos-070
Sample: Aliqueno
Note : -
Inlet : CC
Ion Mode : EI+
Spectrum type : Normal Ion (F₂-Linear)
Temp : 0.0 deg.C
RI : 1.26 min
Scan : 100-101-110
BP : 41.0000 Int. : 371.03
Output m/z range : 20.0000 to 100.0000
Cut Level : 0.00 %



[Mass Library Spectrum]
Library : Public/NIST
Name : 1-Propene
MW : 42 BP : m/z 41.0 Formula : C₃H₆

Entry No.: 31
CAS No.: 115-07-1



[Mass Spectrum]

Date : 07-Jan-90 05:20

Sample: Niqueno

Note : - Ion Mode : EI+

Inlet : GC Temp : 0.0 deg.C

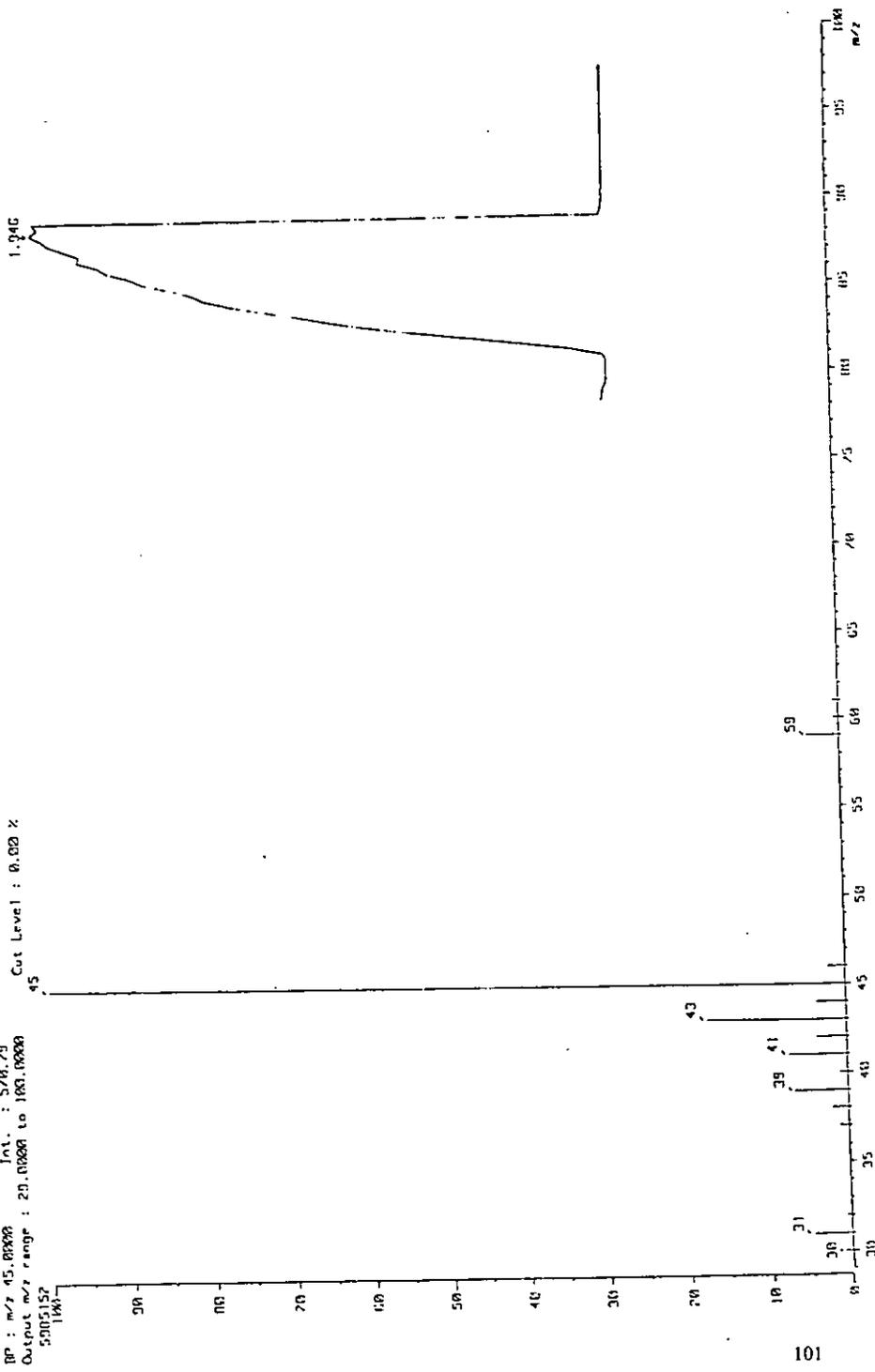
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

Scan# : 167-144-173

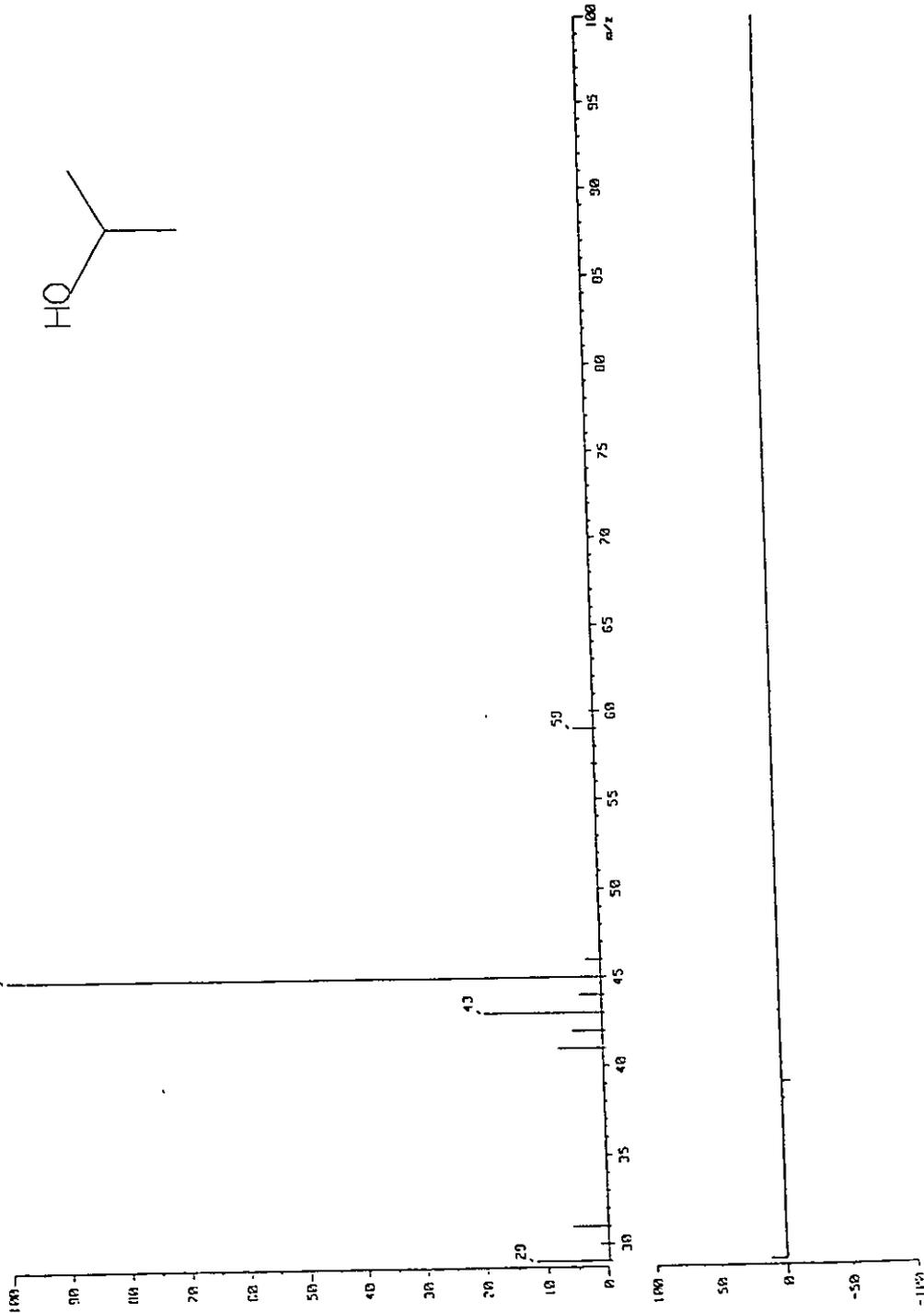
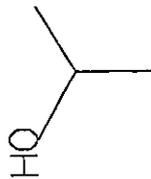
RT : 1.95 min Int. : 576.79

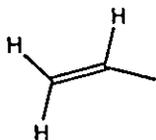
BP : m/z 45.01X100

Output m/z range : 20.0000 to 180.0000

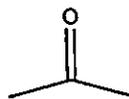


(Mass Library Spectrum)
Library : Publib/NIST
Name: 2-Pentanol
MW : 88 DP : m/z 45.0 Formula : C₅H₁₂O
Entry No.: 123 CFG No.: 67-833-0

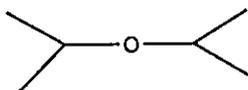




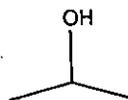
C₃H₆
Exact Mass: 42.05
Mol. Wt.: 42.08
C, 85.63; H, 14.37



C₃H₆O
Exact Mass: 58.04
Mol. Wt.: 58.08
C, 62.04; H, 10.41; O, 27.55

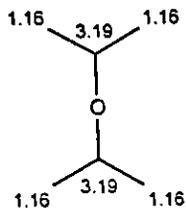


C₆H₁₄O
Exact Mass: 102.10
Mol. Wt.: 102.17
C, 70.53; H, 13.81; O, 15.66

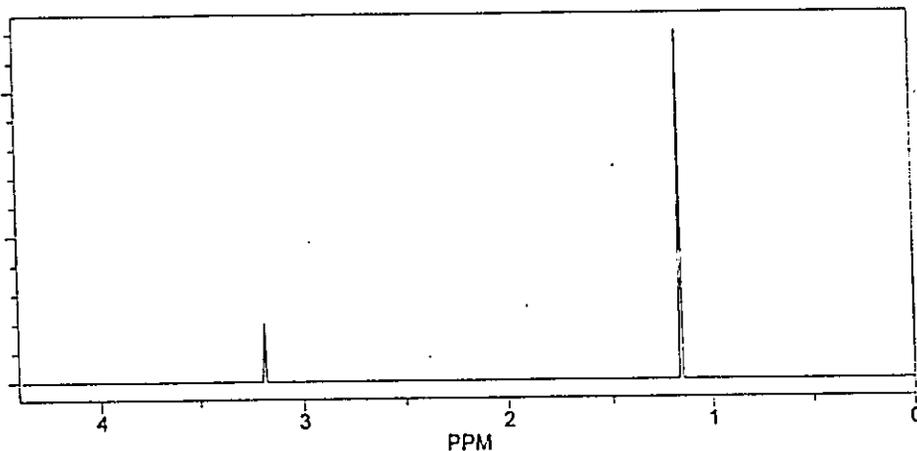


C₃H₈O
Exact Mass: 60.06
Mol. Wt.: 60.10
C, 59.96; H, 13.42; O, 26.62

ChemNMR H-1 Estimation



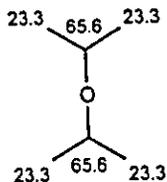
Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



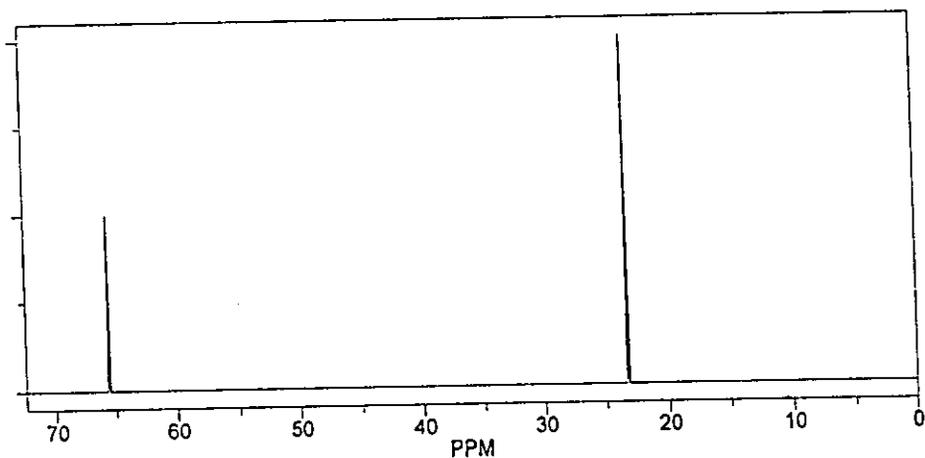
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	1.16	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O-C
		0.05	1 beta -C
CH	3.19	1.50	methine
		0.34	2 alpha -C
		1.35	1 alpha -O-C
CH3	1.16	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O-C
		0.05	1 beta -C
CH	3.19	1.50	methine
		0.34	2 alpha -C
		1.35	1 alpha -O-C
CH3	1.16	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O-C
		0.05	1 beta -C
CH3	1.16	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O-C
		0.05	1 beta -C

ChemNMR C-13 Estimation



Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough

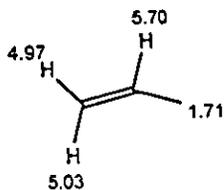


Protocol of the C-13 NMR Prediction:

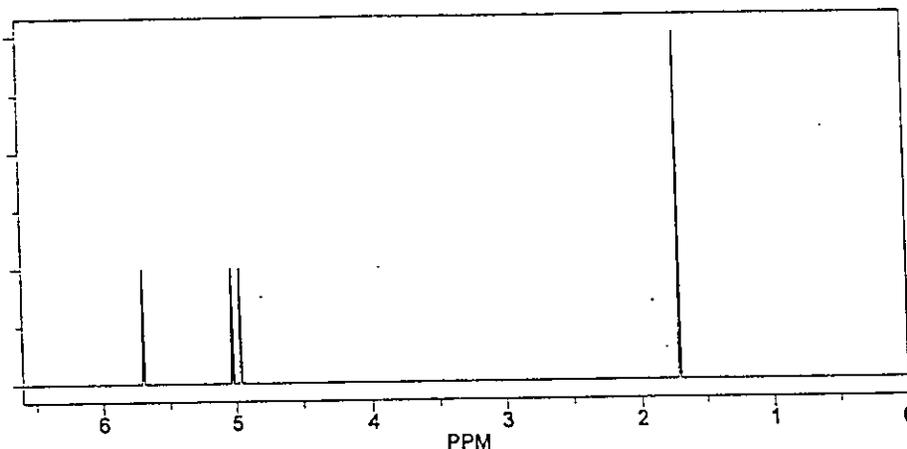
Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	23.3	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		9.4	1 beta -C
		10.1	1 beta -O
		-2.5	1 gamma -C
		0.6	2 delta -C
		-1.1	steric corrections
CH	65.6	-2.3	aliphatic
		18.2	2 alpha -C
		49.0	1 alpha -O
		9.4	1 beta -C
		-5.0	2 gamma -C
		-3.7	steric corrections
		-2.3	aliphatic
CH3	23.3	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		9.4	1 beta -C
		10.1	1 beta -O
		-2.5	1 gamma -C
		0.6	2 delta -C
		-1.1	steric corrections

		-1.1	steric corrections
CH	65.6	-2.3	aliphatic
		18.2	2 alpha -C
		49.0	1 alpha -O
		9.4	1 beta -C
		-5.0	2 gamma -C
		-3.7	steric corrections
CH3	23.3	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		9.4	1 beta -C
		10.1	1 beta -O
		-2.5	1 gamma -C
		0.6	2 delta -C
		-1.1	steric corrections
CH3	23.3	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		9.4	1 beta -C
		10.1	1 beta -O
		-2.5	1 gamma -C
		0.6	2 delta -C
		-1.1	steric corrections

ChemNMR H-1 Estimation



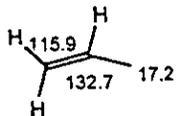
Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



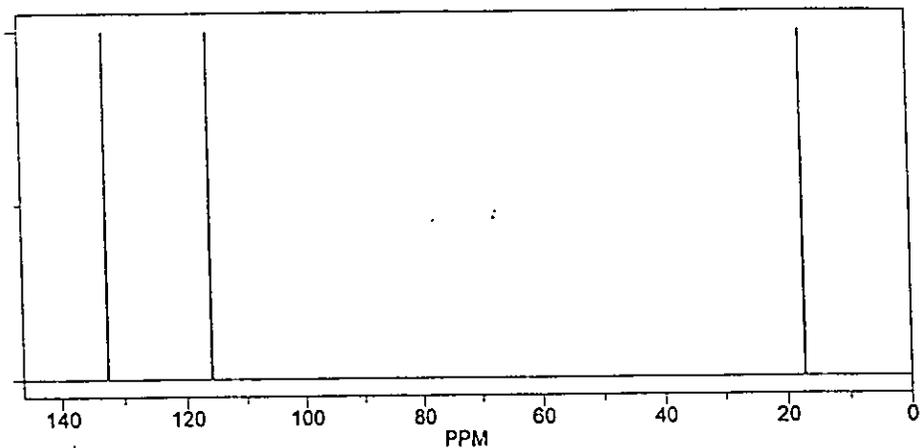
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	1.71	0.86	methyl
		0.85	1 alpha -C=C
H	5.03	5.25	1-ethylene
		-0.22	1 -C cis
H	4.97	5.25	1-ethylene
		-0.28	1 -C trans
H	5.70	5.25	1-ethylene
		0.45	1 -C gem

ChemNMR C-13 Estimation



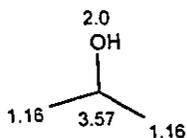
Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



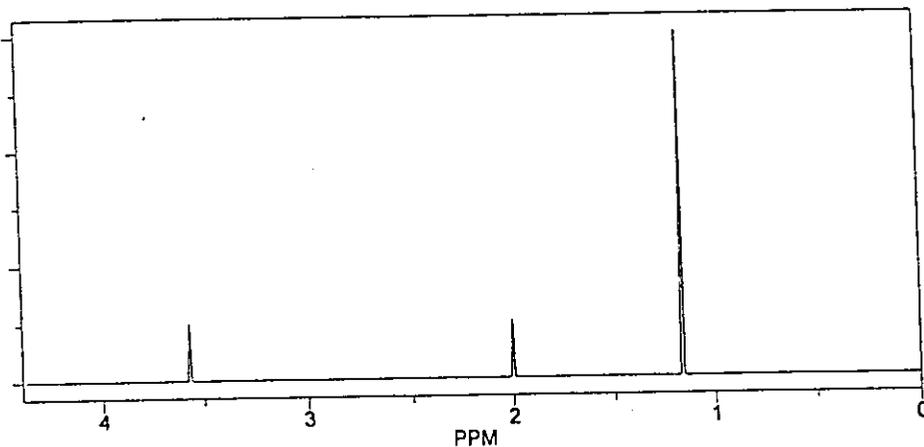
Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH ₂	115.9	123.3	1-ethylene
		-7.4	1 -C
CH	132.7	123.3	1-ethylene
		9.4	1 -C
CH ₃	17.2	-2.3	aliphatic
		19.5	1 alpha -C=C

ChemNMR H-1 Estimation



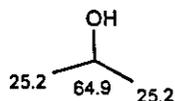
Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



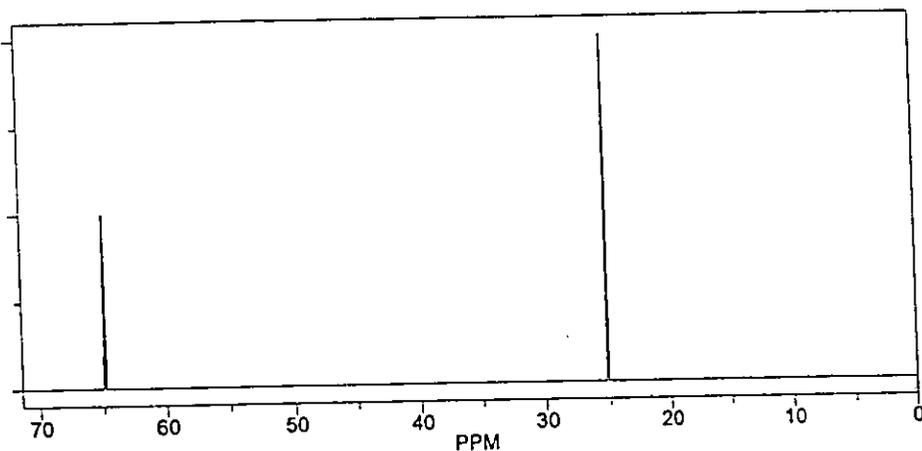
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	1.16	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O
		0.05	1 beta -C
CH	3.57	1.50	methine
		0.34	2 alpha -C
		1.73	1 alpha -O
CH3	1.16	0.86	methyl
		0.25	1 beta -O
		0.05	1 beta -C
OH	2.0	2.00	alcohol

ChemNMR C-13 Estimation



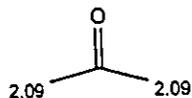
Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



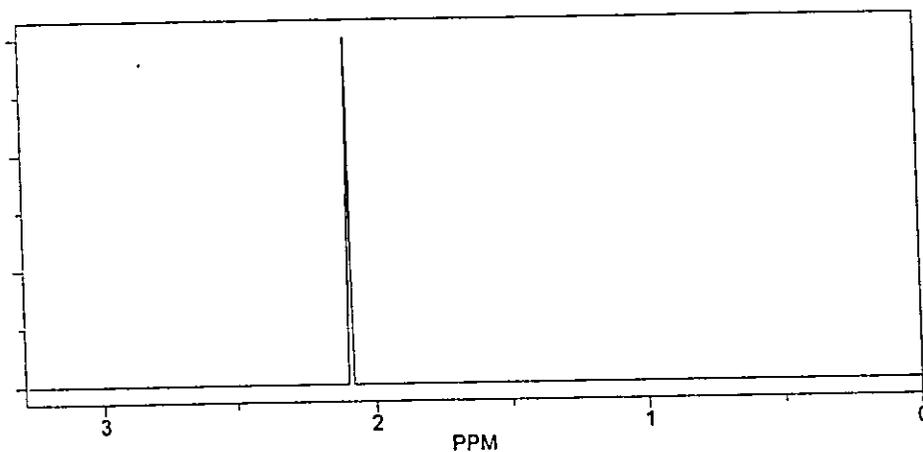
Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	25.2	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		9.4	1 beta -C
		10.1	1 beta -O
		-1.1	steric corrections
CH	64.9	-2.3	aliphatic
		18.2	2 alpha -C
		49.0	1 alpha -O
CH3	25.2	-2.3	aliphatic
		9.1	1 alpha -C
		9.4	1 beta -C
		10.1	1 beta -O
		-1.1	steric corrections

ChemNMR H-1 Estimation



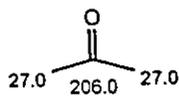
Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



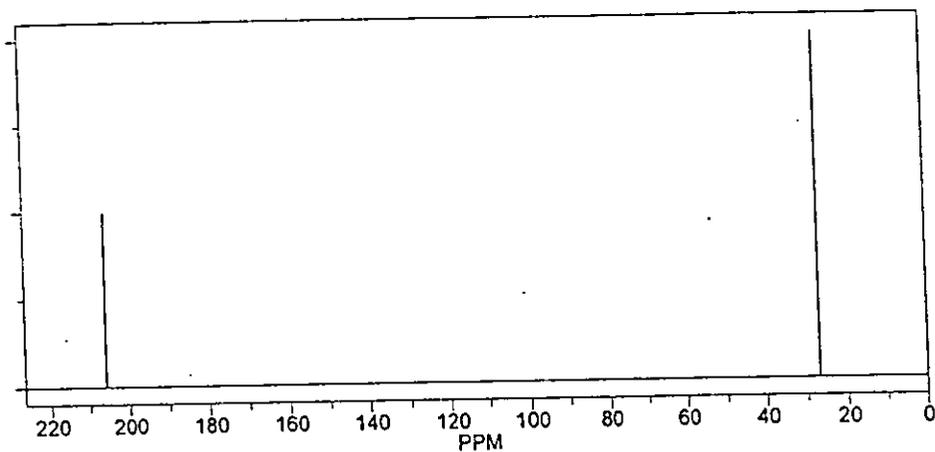
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	2.09	0.86	methyl
		1.23	1 alpha -C(=O)C
CH3	2.09	0.86	methyl
		1.23	1 alpha -C(=O)C

ChemNMR C-13 Estimation



Estimation Quality: blue = good, magenta = medium, red = rough



Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH3	27.0	-2.3	aliphatic
		29.3	1 alpha -C(=O)-C
C	206.0	193.0	1-carbonyl
		13.0	2 -C
CH3	27.0	-2.3	aliphatic
		29.3	1 alpha -C(=O)-C

Capitulo IV COSTOS DE IMPLEMENTACIÓN

Para llevar a cabo un análisis de costos, hay que tener en cuenta los requerimientos indispensables para la implementación de la microplanta.

- Requerimientos
- Válvulas
- Tubería de acero inoxidable
- Flujómetro
- Termopares
- Caja de control
- Cromatógrafo de gases
- Gases de arrastre y reacción

Se describen las piezas indispensables para el montado de la misma.

Cotizado por Espárragos y tuberías Tel. (248) 48906 Puebla, Méx. (Tabla 6)

Cantidad	Unidad	Descripción	Catalogo	Precio	Importe
10	Pz	Válvulas de paso	7165G4Y	119.77	1,197.7
6	Pz	Válvulas de paso	7015G2Y	99.41	596.46
7	Pz	"tee"	4MPT-316	16.85	117.95
3	Pz	"tee"	2MPT-316	12.73	38.19
2	Pz	Válvulas de aguja	1315G4Y	90.02	180.04
2	Pz	"Cruz"	2CSP-316	24.56	49.12
2	Pz		4RMP2-316	4.30	8.60
6.1	Mts	Tubing S/C acero inox-316 de 1/4 "		6.70	40.87
12.2	Mts	Tubing S/C acero inox-316 de 1/8 "		15.37	187.51
2	Pz	Reductor de presión variable rango de o. 7 a 1 Kg/cm ² , con conexión para acero inox 316		417.90	835.80
2	Pz	Medidor de presión máx. 4 Kg/Cm ² en acero inox 316		71.30	142.60
TOTAL					3,394.84 Dólares

Tabla 6

Equipar S.A. de C.V. (Tabla 7)

Cantidad	Unidad	Descripción	Catalogo	Precio	Importe
1	Pz	Baño de recirculación mod. DC10-P5/U Hooke Fab. USA	HKI426-1852	1772.06	1772.06
2	Pz	Cinta de calentamiento fibrox ½" * 3 ft	Sytb00051-080	62.02	122.04
4	Pz	Cinta de calentamiento fibrox ½" * 3 ft	CP136050-10	73.43	293.72
TOTAL					2187.82 dólares

Tabla 7

Varian S.A.

Cromatógrafo de gases Modelo 3800 20,869.00 dls.

Instalación de válvula automática y detector al mismo 9,532.00 dls.

Los costos fijos para implementación de esta microplanta oscilan en

Espárragos y tuberías	3394.84
Equipar	2187.82
Varian S.A.	20869.00
Varian S.A.	9532.00
Caja de control	1600.00
Total	37583.66 dls.

Este costo puede reducirse, utilizando una válvula de inyección manual, pero para efectuar un estudio cinético de un proceso, o una determinada reacción, es conveniente que sea estandarizado, para ser repetible las inyecciones, y de esta forma poder observar con mayor precisión, el avance o la cinética de la reacción en cuestión.

Los costos variables realmente no tienen mucha relevancia, y están dados por la energía eléctrica, los gases, y los honorarios del operador.

Capítulo V CONCLUSIONES

1. Se cumplieron los objetivos planeados: La instalación de una microplanta para la prueba de sólidos catalíticos acoplado a un cromatógrafo de gases.
2. Observamos el funcionamiento en las pruebas de arranque, mediante el estudio de la reacción de deshidratación del isopropanol para dar lugar a la transformación del alcohol isopropílico en propeno, éter isopropílico y acetona.
3. Se puede observar claramente la gran utilidad que presentan estos tipos de plantas.
4. Esta planta en particular, sirve para muchos fines, se pueden obtener datos cinéticos, tiempos de contacto, tiempos de reacción, espacio velocidad en volúmen, en peso, relación de gases, relaciones de compuestos orgánicos, hidrocarburos aromático, olefinas aromáticas, efecto acelerado de envejecimiento, envenenamiento de un catalizador (por Ej. Azufre), pruebas de actividad catalítica, pruebas de evaluación acelerada, determinar cinéticas de reacción, tiempo de contacto.
5. Para la construcción de la misma se presentaron muchas complicaciones por lo cual el tiempo de construcción fue prolongado, debido a que los materiales de construcción son especiales, principalmente el tipo de cuerdas, ya que estas permiten un sellado perfecto, para soportar la presión.
6. Existen muy pocos proveedores de este tipo de material en México, y casi todo el material es de importación, en consecuencia es de muy alto costo, y tardan mucho tiempo en entregarlo.
7. Otra dificultad que se presentó fue el acoplamiento de la válvula de 6 pasos al cromatógrafo de gases, debido a que es una válvula especial, según a las

características específicas del cromatógrafo, y para asegurarnos que cumpla los requisitos se solicitó directamente al fabricante. (VARIAN).

8. La válvula que finalmente se instaló fue manual ya que la automatizada tenía un precio excesivo, así como un tiempo de instalación muy largo.
9. En un principio se planeó que fuera completamente de acero inoxidable, pero debido a las dificultades para obtenerlo se optó por utilizar algunas conexiones de bronce.
10. En México no se emplean conexiones de acero inoxidable en diámetros tan pequeños, por lo cual solo se pudieron conseguir reductores y/o coplees en bronce de 1/16".
11. Se construyó un condensador saturador cuya fabricación resultó lenta (al tener una característica específica y tantos puntos a soldar), por lo que hay que tener extrema precaución en cualquier movimiento en la microplanta, para evitar generar tensión en el saturador-condensador y provocar su fractura. Por lo que se pudo vencer este obstáculo.
12. También resultó complejo el sellado de las conexiones del saturador-condensador y vidrio-metal.

ANEXO I

Espectros experimentales y teóricos

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN):

Esta técnica, durante los últimos años se ha convertido en una de las más poderosas al servicio del químico orgánico dedicado a la determinación de estructuras, se basa en el hecho de que algunos núcleos se comportan como pequeños imanes y absorben energía de radiofrecuencia (10^7 - 10^8 ciclos por segundo; c.p.s.) en campos magnéticos intensos. La frecuencia depende no sólo de la naturaleza del núcleo, sino también de la naturaleza química de sus alrededores. La diferencia entre la frecuencia de R.M.N. ^1H y ^{13}C y la de los protones de una sustancia patrón (tetrametilsilano, SiMe_4), se denomina desplazamiento químico δ (medido en partes por millón; p.p.m.). Los detalles estructurales y estéricos, se ponen de manifiesto por el desdoblamiento de las líneas, lo que se conoce como acoplamiento spin-spin y se indica en valores de J, medidos en c.p.s.

Romero Domínguez, Eduardo. *“Estudio de un sistema de alimentación para microreactores empleados en catálisis heterogénea”*, Instituto Politécnico Nacional, 1972 México D.F.

Vogel, Arthur. *Textbook of practical of practical organic chemistry*, Ed. Longman Scientific & technical, London, England 1991

Zeeuw, R.C.M. De Nijs, *Wide-bore PLOT columns: Recent developments for the analysis of gases and volatiles*, June, American Laboratory, 1991.

Bibliografía:

Germain, J. E. *Bull Soc. Chemical*, France 8-9, pag 1504, 1961

G. K. Horeskov. *Scientific bases for predicting catalytic effects Kinetika I Kataliz*, Vol 10, N° 1 pp, 5-21 January – February, 1969

Chacón Díaz, Graciela. *Diseño de un Saturador – Condensador de laboratorio*, Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, IV, 4 (84), 1972.

Harlord, Macnari. *Cromatografía Líquida de Alta Presión*, Secretaria General de la Organización de Estados Americanos, Estados Unidos, 1980

Hougen, O. A. Y Watson, K. M. *Chemical Process Principles*, John Wiley, New York, Part III 1959

Bowser, James R. *Inorganic Chemistry*, Brooks. Cole publishing Company United States 1993

Bazúa Rueda, Enrique. *Notas del curso Equilibrio Físico*, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, febrero 1997.

Lannges Handbook of Chemistry McGraw-Hill, New York., United States 1979

Linarte Ricardo y Jesús Blanco. *Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales* Ed. Trillas, México 1976

Linarte Ricardo. *Tesis doctoral*, Lyon Francia (1971)

Morrison y Boyd. *Química orgánica* Fondo Educativo Interamericano México 1986

Maron & Prutton. *Fundamentos de Fisicoquímica*, ed. Limusa Noriega Editores, México 1996, 813-844 pags.

Perry, John Howard. *Chemical Engineers' Handbook*, New York, Mc. Grawhill, 1978